

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE FARMACIA

DEPARTAMENTO DE NUTRICION Y BROMATOLOGIA II: BROMATOLOGIA

INCIDENCIA DE LAS CARACTERISTICAS GEOLOGICAS Y

AMBIENTALES

SOBRE LA CALIDAD DE LAS AGUAS DE LOS TRAMOS SUPERIOR

Y MEDIO

DEL RIO ARLANZON.

TESIS DOCTORAL

ANA ISABEL OLIVES BARBA

MADRID, MARZO DE 1996



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE FARMACIA

DEPARTAMENTO DE NUTRICION Y BROMATOLOGIA II
Bromatología

BENITO DEL CASTILLO GARCIA, CATEDRATICO DE TECNICAS INSTRUMENTALES, Y MARIA ESPERANZA TORIJA ISASA, CATEDRATICA Y DIRECTORA DEL DEPARTAMENTO DE NUTRICION Y BROMATOLOGIA II: BROMATOLOGIA, DE LA FACULTAD DE FARMACIA DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID.

CERTIFICAN: Que el presente trabajo de investigación titulado "Incidencia de las características geológicas y ambientales sobre la calidad de las aguas de los tramos superior y medio del río Arlanzón" se ha realizado bajo nuestra dirección, en una primera fase, en el Departamento de Nutrición y Bromatología II: Bromatología y Técnicas Analíticas Farmacéuticas y, en una segunda fase, en el Departamento de Nutrición y Bromatología II: Bromatología y la Sección Departamental de Química Analítica, y constituye la Memoria que presenta Dña. Ana Isabel Olives Barba para optar al grado de Doctor en Farmacia, por lo que autorizamos su presentación como Tesis Doctoral, ya que a nuestro juicio se han cubierto los objetivos propuestos.

Lo que certificamos en Madrid, a veinte de marzo de mil novecientos noventa y seis.



Fdo: Dr. Benito del Castillo

Fdo: Dra. M^a. Esperanza Torija

DEPARTAMENTO
BROMATOLOGIA



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE FARMACIA

DEPARTAMENTO DE NUTRICION Y BROMATOLOGIA II
Bromatología

MARIA ESPERANZA TORIJA ISASA, CATEDRATICA Y DIRECTORA DEL
DEPARTAMENTO DE NUTRICION Y BROMATOLOGIA II: BROMATOLOGIA, DE LA
FACULTAD DE FARMACIA DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID.

CERTIFICA: Que el presente trabajo de investigación titulado
"Incidencia de las características geológicas y
ambientales sobre la calidad de las aguas de los
tramos superior y medio del río Arlanzón" llevado
a cabo por Dña. Ana Isabel Olives Barba, dirigido
por la Dra. María Esperanza Torija Isasa y el Dr.
Benito del Castillo García y realizado en una
primera fase, en el Departamento de Nutrición y
Bromatología II: Bromatología y Técnicas
Analíticas Farmacéuticas y, en una segunda fase,
en el Departamento de Nutrición y Bromatología
II: Bromatología y la Sección Departamental de
Química Analítica constituye la Memoria para
optar al grado de Doctor en Farmacia y reúne las
condiciones exigidas para su lectura y defensa
pública.

Lo que certifico en Madrid, a veinte de marzo de mil novecientos
noventa y seis.



DEPARTAMENTO
BROMATOLOGIA

M. Esperanza Torija

Fdo: Dra. M^a Esperanza Torija

A mis padres,

Jose Mari y Carlos

con todo mi cariño

*"Si se analiza la felicidad
hasta sus últimos elementos,
se hallará que está formada
por luchas y tormentos que
siempre vence la esperanza."*

Maurois

* INDICE *

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUCCION Y OBJETIVOS | 1 |
| 2. PARTE TEORICA | 13 |
| 2.1. Descripción del área objeto de estudio | 15 |
| 2.1.1. Hidrología | 15 |
| 2.1.2. Geología | 21 |
| 2.1.3. Clima | 29 |
| 2.1.4. Vegetación | 33 |
| 2.1.5. Intervenciones humanas | 40 |
| 2.2. Caracterización de las aguas. Selección de parámetros | 43 |
| 2.2.1. Revisión bibliográfica de los métodos analíticos | 58 |
| 2.3. Metales pesados objeto de estudio | 62 |
| 2.3.1. Los metales pesados en los ecosistemas acuáticos | 62 |
| 2.3.1.1. Cadmio | 67 |
| 2.3.1.2. Cobalto | 68 |
| 2.3.1.3. Cromo | 69 |
| 2.3.1.4. Cobre | 71 |
| 2.3.1.5. Hierro | 72 |
| 2.3.1.6. Manganeseo | 75 |
| 2.3.1.7. Níquel | 76 |
| 2.3.1.8. Plomo | 77 |
| 2.3.1.9. Cinc | 79 |

| | |
|--|-----|
| 2.3.2. Importancia de los metales pesados en el ser vivo | 81 |
| 2.3.2.1. Cadmio | 86 |
| 2.3.2.2. Cobalto | 90 |
| 2.3.2.3. Cromo | 94 |
| 2.3.2.4. Cobre | 99 |
| 2.3.2.5. Hierro | 105 |
| 2.3.2.6. Manganeso | 113 |
| 2.3.2.7. Níquel | 120 |
| 2.3.2.8. Plomo | 124 |
| 2.3.2.9. Cinc | 129 |
| 2.3.3. Revisión bibliográfica de los métodos analíticos | 136 |
| 2.4. Tratamiento de las aguas | 144 |
| 2.4.1. Tratamiento de las aguas de consumo: | |
| Potabilización | 144 |
| 2.4.2. Tratamiento de las aguas residuales: | |
| Depuración | 164 |
| 2.4.3. Tratamiento de los residuos generados en la potabilización y depuración | 169 |
| 2.4.4. Estación potabilizadora de Arlanzón | 174 |
| 2.5. Legislación española referente a la calidad de las aguas | 177 |
| 2.5.1. Aguas destinadas a la producción de agua potable | 179 |
| 2.5.2. Aguas potables de consumo público | 182 |
| 2.5.3. Aguas residuales | 184 |

| | |
|---|-----|
| 3. PARTE EXPERIMENTAL | 187 |
| 3.1. Estaciones de muestreo: localización y descripción. | 189 |
| 3.2. Toma de muestras | 205 |
| 3.3. Selección de parámetros. Metodología | 207 |
| 3.3.1. Parámetros físico/químicos | 207 |
| 3.3.1.1. Temperatura | 207 |
| 3.3.1.2. pH | 207 |
| 3.3.1.3. Conductividad a 20 °C | 207 |
| 3.3.1.4. Residuo seco a 180 °C | 207 |
| 3.3.1.5. Sólidos disueltos totales | 208 |
| 3.3.1.6. Oxígeno disuelto | 208 |
| 3.3.1.7. Anhídrido carbónico libre | 209 |
| 3.3.2. Parámetros de contaminación | 209 |
| 3.3.2.1. Oxidabilidad al KMnO_4 | 209 |
| 3.3.2.2. Nitratos | 209 |
| 3.3.2.3. Nitritos | 210 |
| 3.3.2.4. Amoníaco | 210 |
| 3.3.3. Metales pesados | 210 |
| 3.3.3.1. Metales pesados totales | 210 |
| 3.3.3.2. Metales pesados disueltos | 214 |
| 4. RESULTADOS | 215 |
| 4.1. Resultados experimentales | 217 |
| 4.1.1. Tablas de datos | 217 |
| 4.1.2. Figuras | 221 |
| 4.2. Estudio estadístico | 222 |
| 4.2.1. Análisis de correlación | 222 |

| | |
|--|-----|
| 5. DISCUSION | 311 |
| 5.1. Discusión por parámetros | 313 |
| 5.1.1. Parámetros físico/químicos | 314 |
| 5.1.1.1. Temperatura ambiental y del agua .. | 314 |
| 5.1.1.2. pH | 320 |
| 5.1.1.3. Conductividad a 20 °C | 324 |
| 5.1.1.4. Residuo seco a 180 °C | 332 |
| 5.1.1.5. Sólidos disueltos totales | 338 |
| 5.1.1.6. Oxígeno disuelto | 341 |
| 5.1.1.7. Anhídrido carbónico libre | 345 |
| 5.1.2. Parámetros de contaminación | 348 |
| 5.1.2.1. Oxidabilidad al KMnO_4 | 348 |
| 5.1.2.2. Compuestos nitrogenados: nitratos, nitritos y amoníaco | 354 |
| 5.1.3. Metales pesados totales | 358 |
| 5.1.3.1. Cadmio total | 359 |
| 5.1.3.2. Cobalto total | 366 |
| 5.1.3.3. Cromo total | 372 |
| 5.1.3.4. Cobre total | 379 |
| 5.1.3.5. Hierro total | 384 |
| 5.1.3.6. Manganeseo total | 397 |
| 5.1.3.7. Níquel total | 412 |
| 5.1.3.8. Plomo total | 419 |
| 5.1.3.9. Cinc total | 427 |
| 5.1.4. Metales pesados disueltos | 434 |
| 5.1.4.1. Cadmio disuelto | 435 |
| 5.1.4.2. Cobalto disuelto | 440 |

| | |
|---|-----|
| 5.1.4.3. Cromo disuelto | 444 |
| 5.1.4.4. Cobre disuelto | 447 |
| 5.1.4.5. Hierro disuelto | 453 |
| 5.1.4.6. Manganese disuelto | 459 |
| 5.1.4.7. Níquel disuelto | 467 |
| 5.1.4.8. Plomo disuelto | 471 |
| 5.1.4.9. Cinc disuelto | 475 |
| 5.2. Visión general del estudio realizado | 479 |
| 5.2.1. Evolución de los diferentes parámetros a lo largo el río | 479 |
| 5.2.1.1. Parámetros físico/químicos | 479 |
| 5.2.1.2. Parámetros de contaminación | 483 |
| 5.2.1.3. Metales pesados | 485 |
| 5.2.2. Evolución de los diferentes parámetros a lo largo del periodo estudiado | 491 |
| 5.2.2.1. Parámetros físico/químicos | 491 |
| 5.2.2.2. Parámetros de contaminación | 493 |
| 5.2.2.3. Metales pesados | 494 |
| 5.3. Discusión de las matrices de correlación | 500 |
| 5.3.1. Parámetros físico/químicos y de contaminación entre sí | 501 |
| 5.3.2. Metales pesados entre sí | 506 |
| 5.3.3. Metales pesados con parámetros físico/ químicos y de contaminación en conjunto | 512 |
| 6. CONCLUSIONES | 519 |
| 7. BIBLIOGRAFIA | 527 |

* INDICE DE MAPAS *

| | |
|---|-----|
| I. Recorrido del ferrocarril minero Villafraa-Bezares ... | 8 |
| II. Cuenca hidrogrfica del ro Duero | 16 |
| III. Principales ros de la provincia de Burgos | 18 |
| IV. Estaciones de muestreo 1 - 9 | 201 |
| V. Estaciones de muestreo 9 - 11 | 202 |
| VI. Estaciones de muestreo 11 - 18 | 203 |
| VII. Estaciones de muestreo 19 - 21 | 204 |

* INDICE DE TABLAS *

| | | |
|---------------|--|-----|
| I | Porcentaje de recuperacin de los metales pesados | 214 |
| II - V | 1 ^{er} muestreo total - J-91 | 223 |
| VI - IX | 2 ^o muestreo total - S-91 | 227 |
| X - XIII | 3 ^{er} muestreo total - N-91 | 231 |
| XIV - XVII | 4 ^o muestreo total - E-92 | 235 |
| XVIII - XXI | 5 ^o muestreo total - M-92 | 239 |
| XXII - XXV | 6 ^o muestreo total - MY-92 | 243 |
| XXVI - XXIX | 7 ^o muestreo total - J-92 | 247 |
| XXX - XXXVII | Tablas generales de parmetros fsico/químicos | 251 |
| XXXVIII - XLI | Tablas generales de parmetros de contaminacin | 259 |
| XLII - L | Tablas generales de metales pesados totales . | 263 |
| LI - LIX | Tablas generales de metales pesados disueltos | 272 |

| | | |
|---------------|------------------------------------|-----|
| LX - LXIII | Niveles medios anuales | 281 |
| LXIV - LXVII | Niveles medios por muestreos | 285 |
| LXVIII - LXXV | Matrices de correlación | 303 |

* INDICE DE CUADROS *

| | | |
|-----|--|-----|
| 1. | Caudales y aforos del embalse de Uzquiza | 20 |
| 2. | Resumen de las variables climáticas del área de estudio | 29 |
| 3. | Serie supramediterránea ibérico-soriano-silicícola de <i>Fagus sylvatica</i> | 34 |
| 4. | Serie oromediterránea ibérico-soriano-silicícola de <i>Juniperus nana</i> | 35 |
| 5. | Serie supramediterránea carpetano-ibérico-leonesa- silicícola de <i>Quercus pyrenaica</i> | 36 |
| 6. | Serie supramediterránea riojano-estellesa-basófila de <i>Quercus faginea</i> | 37 |
| 7. | Clasificación de las aguas según su conductividad | 45 |
| 8. | Constituyentes de los sólidos disueltos en las aguas según su abundancia | 48 |
| 9. | Métodos analíticos utilizados en la determinación de parámetros físico/químicos | 59 |
| 10. | Métodos analíticos utilizados en la determinación de parámetros de contaminación | 60 |
| 11. | Estados de los metales presentes en un agua natural ... | 63 |
| 12. | Métodos espectrofotométricos UV-VIS utilizados para la determinación de metales pesados | 138 |
| 13. | Métodos voltamétricos utilizados para la determinación | |

| | |
|---|-----|
| de metales pesados | 139 |
| 14. Métodos fluorimétricos utilizados para la determinación de metales pesados | 140 |
| 15. Métodos espectrofotométricos A.A. utilizados para la determinación de metales pesados | 141 |
| 16. Métodos espectrofotométricos de A.A. e I.C.P. utilizados para la determinación de metales pesados ... | 142 |
| 17. Otros métodos analíticos (espectroscópicos, activación neutrónica, cromatográficos y potenciométricos) para la determinación de metales pesados | 143 |
| 18. Diferencias entre aguas superficiales y subterráneas .. | 145 |
| 19. Clasificación de los fangos | 171 |
| 20. Composición de algunos fangos | 172 |
| 21. Características de la calidad de las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable | 181 |
| 22. Características de calidad de un agua potable | 183 |
| 23. Tipo de envase y tiempo máximo de almacenaje recomendado por la E.P.A. | 206 |
| 24. Condiciones de trabajo empleadas en la determinación de los distintos metales | 212 |
| 25. Programa de temperatura para la determinación del cobre | 212 |
| 26. Relación de las tablas que recogen datos experimentales | 217 |
| 27. Puntos que superaron la concentración máxima permitida para el hierro en las aguas del río Arlanzón | 386 |
| 28. Puntos en que se sobrepasó la concentración máxima permitida para el manganeso durante el estudio realizado en las aguas del río Arlanzón | 400 |

* INDICE DE FIGURAS *

| | |
|--|-----|
| I. Valores medios mensuales de precipitación total y temperatura (embalse de Arlanzón) | 31 |
| II. Valores medios mensuales de precipitación total y temperatura (presa de Villasur de Herreros) | 31 |
| III. Valores medios mensuales de precipitación total y temperatura (Arlanzón) | 32 |
| IV. Valores medios mensuales de precipitación total y temperatura (Burgos) | 32 |
| V. Ciclo de los metales pesados | 66 |
| VI. Estados del hierro en el agua | 74 |
| VII. Curva dosis-efecto de un elemento esencial | 83 |
| VIII. Transformación de un elemento en el organismo | 85 |
| IX. Balance de hierro en el adulto | 108 |
| X. Eliminación de hierro y manganeso en estación abierta por aireación-filtración | 154 |
| XI. Eliminación de hierro y manganeso en estación abierta por aireación-decantación-filtración | 155 |
| XII. Descarbonatación parcial-aireación-filtración | 156 |
| XIII. Líneas de tratamiento de fangos | 173 |
| XIV. Esquema de la planta potabilizadora de Arlanzón | 175 |
| XV. Formación de los humus naturales | 323 |
| 1-8 Parámetros físico/químicos | 287 |
| 9-12 Parámetros de contaminación | 291 |
| 13-30 Metales pesados | 293 |

* LISTA DE ABREVIATURAS *

| | |
|--------|---|
| A.A. | - Absorción atómica |
| ALA | - Acido amino levulínico |
| AOAC | - Association of Official Analytical Chemists |
| AWWA | - American Waters Works Association |
| BOE | - Boletín Oficial del Estado |
| D.P.H. | - Dominio Público Hidráulico |
| EPA | - Environmental Protection Agency |
| IGME | - Instituto Geológico y Minero de España |
| O.M. | - Orden Ministerial |
| PEPK | - Fosfo-enolpiruvato-quinasa |
| r | - Coeficiente de correlación |
| R.D. | - Real Decreto |
| SNC | - Sistema nervioso central |

1. * INTRODUCCION Y OBJETIVOS *

1. INTRODUCCION Y OBJETIVOS.

"Entre todas las riquezas que el fertilísimo suelo de nuestra nobilísima España posee en beneficio de los hombres, ninguna debe ser de mayor estimación y aprecio, para los naturales que la habitamos, que la multitud de aguas que produce en común beneficio de todos, porque aunque se haya enriquecida con otras de grande estimación, ninguna de todas ellas es de tanta utilidad, comodidad ... y conveniencia para la vida humana ... que el de sus aguas y fuentes". Así comienza el prólogo del libro "Espejo cristalino de las aguas de España" escrito por LIMON MONTERO en 1697, en donde ya se requiere la vigilancia, cuidado y control de las aguas naturales (ríos, lagos, mares, etc.) para evitar su contaminación y consecuente pérdida.

Parece ser que la Tierra es el único planeta que actualmente presenta agua en estado líquido, coexistiendo con agua en estado sólido y gaseoso en un equilibrio dinámico. La mayoría del agua terrestre existente ($1'4 \times 10^9 \text{ km}^3$) se halla en los mares y océanos. El resto se encuentra en forma de hielo o nieve en los polos y en diversas zonas terrestres (glaciares), o bien en forma gaseosa en la atmósfera, así como líquida en las aguas continentales (ríos, lagos, aguas subterráneas). Esta última fracción representa tan sólo el 1% del total del agua terrestre (CULLA, 1996). Por ello, se ha definido al agua como un bien escaso que hay que procurar cuidar, siendo una de las ideas básicas de las corrientes ecologistas surgidas en los últimos años para cuidar, proteger y preservar la vida de nuestro planeta.

El agua es indispensable para el organismo vivo, gracias a sus peculiares propiedades (diferentes de las mostradas por las restantes combinaciones químicas de similar naturaleza). Entre sus particulares propiedades, para el mantenimiento y estabilidad de la vida, destacan las siguientes: **tensión superficial**; **densidad**, que permite que la vida acuática prosiga bajo el agua cuando la temperatura ambiental disminuye por debajo de 0 °C, al formarse una capa de hielo que la aísla del resto; **punto de ebullición** y **punto de fusión**, que permiten encontrar al agua en sus tres estados (sólido, líquido y gaseoso); **calor específico**, que evita los cambios súbitos de temperatura tanto en los ecosistemas como en los seres vivos, que podrían ser catastróficos para la vida, ya que por ejemplo variaciones de unos 6 - 8 °C en nuestra temperatura corporal bastarían para causarnos la muerte, y **poder disolvente**, que le permite intervenir en importantes procesos geológicos y biológicos.

La especie humana contiene un 65 - 70 % de agua corporal, requiriendo diariamente unos dos litros, de los cuales una gran parte es aportada por las bebidas y alimentos. Además, el agua es utilizada con fines industriales, agrarios, domésticos, etc..

Las aguas naturales que consumimos presentan una elevada concentración de sustancias disueltas, tomadas a lo largo de su recorrido en el ciclo hidrológico, al ponerse en contacto con los gases atmosféricos, el suelo y las rocas, o bien, debido a vertidos directos o indirectos. Estas sustancias disueltas pueden estar en elevada concentración, caso de los *macroconstituyentes*,

o en pequeñas proporciones, caso de los *microconstituyentes*. Entre los *microconstituyentes* se encuentran los **metales traza**.

El estudio de estos metales adquiere, en la actualidad, una gran importancia, debido a su presencia y acción en las aguas naturales; se ha comprobado que el agua es un vehículo importante de estos metales tanto para sus consumidores como para los animales y vegetales que viven en su seno. Además juegan un papel crítico en los sistemas fisicoquímicos y biológicos del agua, ya que hay algunos elementos, como cobre, hierro y cinc, que son vitales para el desarrollo de los sistemas biológicos. Sin embargo, alguno de estos metales, en elevada concentración, puede producir efectos tóxicos.

La toxicidad de los elementos traza es variable, dependiendo del estado en que se encuentre el metal (disuelto o en suspensión), estado de oxidación, libre o en forma de complejo o adsorbido. Estos factores influyen sobre la disponibilidad y facilidad de captación de los metales por los seres vivos.

Nuestro trabajo se centra en el estudio de la calidad de las aguas del río Arlanzón, desde su nacimiento hasta su llegada a la ciudad de Burgos, las cuales se dedican primordialmente al abastecimiento público de la ciudad de Burgos y otras poblaciones menores.

La zona de estudio, en su inmensa mayoría, forma parte del Parque Natural de la Sierra de la Demanda. Esta zona está

considerada como un Espacio Natural Protegido por la Ley de Espacios Naturales de la Comunidad de Castilla y León (artículo 18, punto 5 de la Ley 8/1991 de 10 de mayo, B.O.C. y L. de 29 de mayo de 1991). En dicha ley se define el Espacio Natural Protegido como "Espacios de relativa extensión, notable valor natural y singular calidad biológica, en los que se compatibiliza la coexistencia del hombre y sus actividades con el proceso dinámico de la naturaleza, a través de un uso equilibrado y sostenible de los recursos". En el B.O.C. y L. de 5 de mayo de 1992 se indica la obligación de "proteger la gea, la fauna, la flora, el agua, la atmósfera y el paisaje de todo el Parque Natural de la Sierra de la Demanda".

En cuanto al punto que más nos preocupa - el agua - la Ley 8/1991 (B.O.C.y L. de 29/5/91) indica:

- La necesidad de velar para asegurar la cantidad y calidad de las aguas protegiendo las cuencas y evitando los vertidos de contaminantes.

- Anteponer el mantenimiento de la calidad del agua y sus valores ecológicos y medioambientales a los usos recreativos, hidráulicos y energéticos.

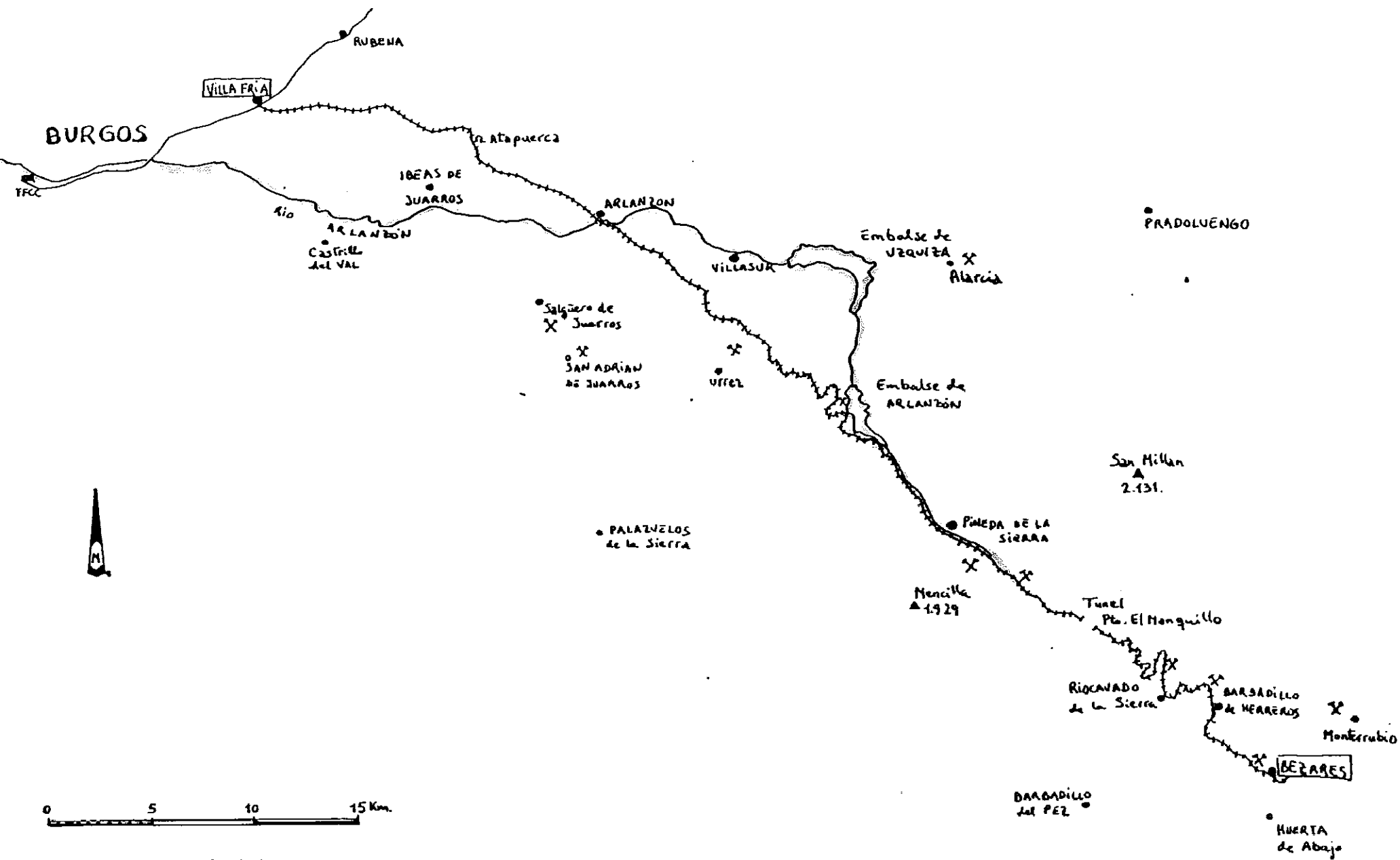
- Evitar los vertidos contaminantes, tanto de sólidos como de líquidos, a las aguas del Parque o a sus proximidades de forma que puedan incorporarse a ellas por riadas, infiltraciones, etc..

- Procurar el adecuado tratamiento de depuración para los vertidos que se incorporen a las aguas, ya sean de origen urbano, industrial, agrícola o ganadero.

Es de resaltar que esta zona fue objeto de explotación minera en el siglo pasado y primera mitad del actual (carbón, blenda, calcopirita, galena, pirita, etc.), y que era atravesada por el ferrocarril minero Villafría-Bezares, por los términos municipales de Pineda de la Sierra, Villasur de Herreros, Arlanzón e Ibeas de Juarros (GUMIEL y VILDEL, 1983; PEREDA, 1986; REOYO, 1969; SAMPAYO, 1876). Dicho ferrocarril discurría paralelo al río Arlanzón.

En el mapa I se muestra el recorrido del ferrocarril minero Villafría-Bezares.

Se inició la construcción de dicho ferrocarril en 1899 a cargo de una compañía británica, The Sierra Company, que era dirigida por Richard Preece Williams. El ferrocarril tenía 58 km de vía, buscando los teóricamente importantes yacimientos de hierro. Se mantuvo en funcionamiento discontinuo entre 1902 y 1910. Esta lánguida existencia fue debida a la disminución del precio de los minerales en el mercado. En 1914 el Sr. Pradera compra el ferrocarril para explotar sus concesiones de hulla en San Adrián. Con el fin de la 1ª Guerra Mundial se abandona por completo dicha vía férrea minera (REOYO, 1969).



Mapa I: Recorrido del ferrocarril minero Villafría-Bezares.

Además, en la villa de Arlanzón existe un manantial de aguas minero-medicinales, de naturaleza bicarbonatada cálcica nitrogenada, en la margen derecha del río Arlanzón, que dio lugar a la construcción de un balneario a finales del siglo XIX. MARTIN y ANTON (1884) realizaron un estudio sobre la composición química de estas aguas y su utilidad terapéutica.

Existen escasos trabajos dedicados a este río, la mayoría no muy recientes y en los que el área estudiada no siempre coincide con la nuestra.

Así, por ejemplo, CATALAN (1965) realizó un estudio sobre la cuenca del río Duero, entre octubre de 1961 y septiembre de 1963, en el que se incluye un apartado sobre el embalse del Arlanzón. Se analizaron parámetros físico/químicos y de contaminación, tales como residuo seco, conductividad, materia en suspensión, pH, principales aniones, sílice, dureza y materia orgánica; así mismo, se analizaron macroelementos, como sodio y potasio.

REOL y col. (1969) estudiaron la calidad de las aguas del río Arlanzón entre abril y septiembre de 1967, realizando tres muestreos con frecuencia bimestral, recogiendo muestras entre Ibeas de Juarros y Buniel (20 km después de atravesar Burgos). Sus objetivos eran estudiar la polución en el "cauce industrial", su efecto pernicioso sobre las aguas del río Vena en la zona urbana de Burgos y su influencia en las aguas del río Arlanzón tras su desembocadura en el mismo. Este "cauce industrial" deriva del río Arlanzón entre los núcleos urbanos de San Medel de

Juarros y Castañares, y tras discurrir por la zona industrial, sus aguas son vertidas al río Vena en la ciudad de Burgos. Los parámetros analizados fueron físico/químicos y de contaminación (residuo seco, dureza, sulfatos, nitratos, nitritos, oxidabilidad al KMnO_4 , coliformes, materia orgánica, etc.).

En este estudio se indica la necesidad de depurar las aguas para evitar la destrucción del río Arlanzón y la desaparición de su riqueza piscícola debido a los índices de contaminación que presenta.

Hay que tener en cuenta, además, que un río es un sistema vivo que evoluciona con el tiempo y si bien los aportes que arrastre en solución o en suspensión de modo natural por las características inherentes a la cuenca, son relativamente constantes, la acción del hombre actúa agrediendo la calidad de sus aguas; tal es el caso de la construcción del embalse de Uzquiza y de la planta potabilizadora de Arlanzón.

Ante la escasez de trabajos recientes, la falta de trabajos que aborden la problemática de los metales pesados en este área y la posible trascendencia que puedan desencadenar las intervenciones humanas en la calidad de sus aguas, hemos considerado necesario la realización de este trabajo de investigación como continuación del que se inició en octubre de 1990, en el que se estudiaba la evolución estacional de cuatro metales pesados (cobre, hierro, manganeso y cinc) y sus relaciones con algunos parámetros físico/químicos (OLIVES, 1993).

Los objetivos planteados en este estudio han sido los siguientes:

- * Evaluar los niveles de cadmio, cobalto, cromo, cobre, hierro, manganeso, níquel, plomo y cinc, tanto totales como disueltos, en las aguas del río Arlanzón que llegan a la ciudad de Burgos.
- * Examinar la influencia de factores que puedan condicionar estos niveles. Estos factores se refieren tanto a parámetros físico/químicos como a condiciones naturales o artificiales de la zona de estudio.
- * Estudiar las variaciones anuales producidas en los parámetros estudiados.
- * Clasificar las aguas del río Arlanzón, por sus características físico/químicas, según la legislación vigente referente a aguas superficiales destinadas al consumo humano.

2. * PARTE TEORICA *

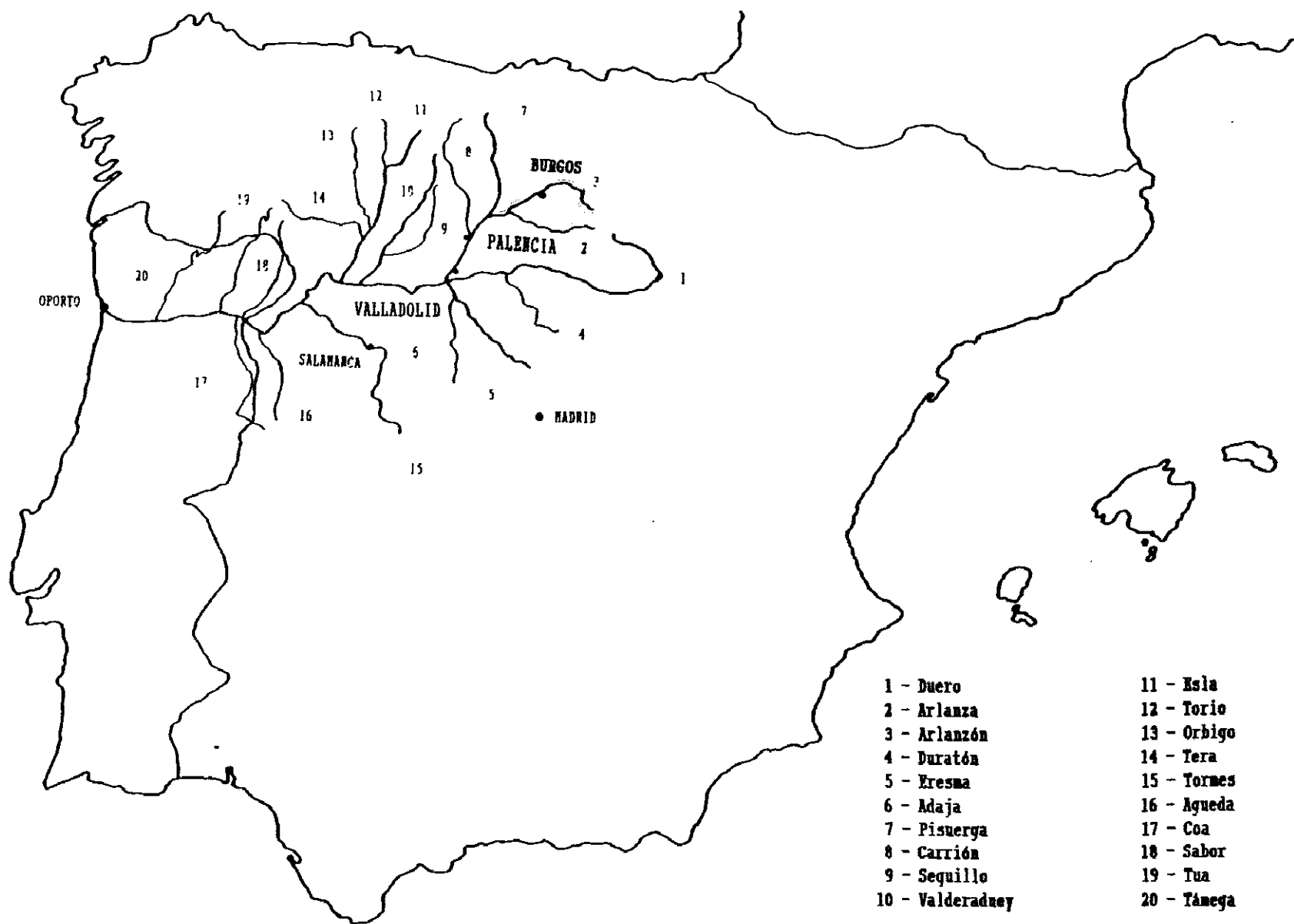
2.1. DESCRIPCION DEL AREA OBJETO DE ESTUDIO.

La composición de las aguas de los cursos fluviales depende de un conjunto de factores naturales y de otros derivados de la intervención humana, que conviene conocer a fin de disponer de información básica para poder interpretar los datos obtenidos en el estudio.

Los factores de carácter natural son la hidrología, la geología, el clima y la vegetación. Los factores derivados de la intervención humana son fundamentalmente los debidos al crecimiento de las poblaciones, la implantación de industrias y las actividades agrícolas (CATALAN y CATALAN, 1987; HELMER, 1981).

2.1.1. Hidrología.

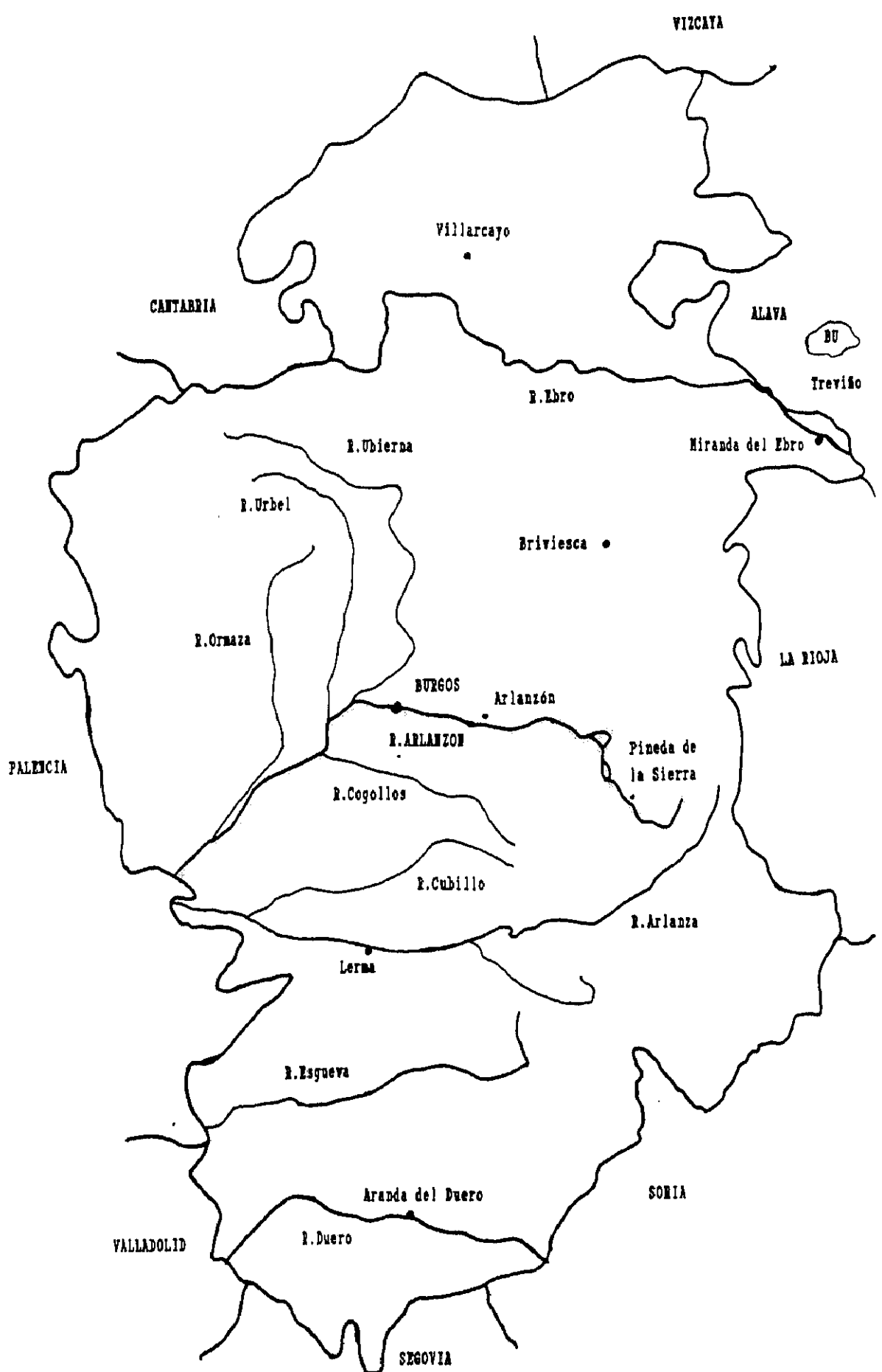
El río Arlanzón pertenece a la cuenca hidrográfica del Duero, la mayor cuenca de España (93.675 km²). Sus aguas son recogidas por el río Arlanza y más tarde por el río Pisuegra (mapa II).



Mapa II: Cuenca hidrográfica del río Duero.

La cuenca del río Arlanzón tiene una superficie total, desde su nacimiento, en el puerto del Manquillo (Sierra de la Demanda), hasta su desembocadura en el río Arlanza, de 5.170'5 km², de los cuales 1.658'9 corresponden propiamente al Arlanzón, correspondiendo el resto a las cuencas de sus distintos afluentes. Entre los principales se encuentran el Valdecarros, Cueva, Pico, Cardeñadijo, Vena, Ubierna, Urbel, Saelices, Ausines, Ruyales y Hormazuela.

El área objeto de estudio comprende desde el nacimiento del río Arlanzón hasta su llegada a la ciudad de Burgos (mapa III).



Mapa III: Principales ríos de la provincia de Burgos.

Como ya se comentó en el capítulo 1, esta zona (desde su nacimiento hasta las proximidades de Ibeas de Juarros) pertenece al Parque Natural de la Sierra de la Demanda. El área estudiada comprende **zonas de uso general** (terrenos urbanizables declarados y suelos urbanos), **zonas de uso compatible** (pastos, pastizales y zonas de uso agrícola y ganadero), **zonas de uso limitado** (crestas, laderas y valles de montaña con vegetación arbórea, arbustiva y/o herbácea, así como superficies y cursos de agua que no hayan sido incluidos en otras categorías) y **zonas de uso limitado con regulación especial** (lagunas naturales y tramos altos de los ríos y sus afluentes en dichos tramos, considerando una franja de 5 m a cada lado). Dentro de esta última categoría se incluye un tramo de la cuenca alta del río Arlanzón (Ley 8/1991, B.O.C.y L. de 29/5/91).

El río Arlanzón es regulado a muy pocos kilómetros de su nacimiento por dos embalses, el embalse del Arlanzón y el embalse de Uzquiza. El primero de ellos tiene una altura de presa de 42'7 m, una capacidad útil de 20 Hm³ y una cuenca de 105 km². El embalse de Uzquiza, de más reciente creación, presenta una altura de presa de 64 m, una capacidad útil de 72 Hm³ y una cuenca de 150 km² (CONFEDERACION HIDROGRAFICA DEL DUERO, 1979). En el cuadro n° 1 se enumeran los caudales y aforos del embalse de Uzquiza durante el periodo de estudio.

Cuadro n° 1: Caudales y aforos del embalse de Uzquiza.
(CONFEDERACION HIDROGRAFICA DEL DUERO, 1992).

| Muestreo | Fecha | Caudal (m³/s) | Altura de escala (m) |
|----------|--------------|------------------|-------------------------|
| 1 | 8 - VI - 91 | 1'28 | 0'17 |
| | 9 - VI - 91 | 1'28 | 0'17 |
| 2 | 14 - IX - 91 | 2'80 | 0'25 |
| | 15 - IX - 91 | 2'80 | 0'25 |
| 3 | 9 - XI - 91 | sin datos | sin datos |
| | 10 - XI - 91 | sin datos | sin datos |
| 4 | 18 - I - 92 | 0'53 | 0'11 |
| | 19 - I - 92 | 0'78 | 0'13 |
| 5 | 7 - III - 92 | 0'90 | 0'14 |
| | 8 - III - 92 | 1'03 | 0'15 |
| 6 | 9 - V - 92 | 0'65 | 0'12 |
| | 10 - V - 92 | 0'65 | 0'12 |
| 7 | 20 - VI - 92 | 1'15 | 0'16 |
| | 21 - VI - 92 | 1'28 | 0'17 |

Desde este embalse se capta el agua del río para el abastecimiento de Burgos y zonas adyacentes. Este agua es tratada convenientemente para su utilización en la planta potabilizadora de la villa de Arlanzón (capítulo 2.4.4.).

En la población de Pineda de la Sierra existe una fuente y un "canal de desagüe" que discurre paralelo a la travesía, cuyas aguas son vertidas posteriormente al río Arlanzón.

Entre los núcleos urbanos de Villasur de Herreros y Arlanzón, el cauce del río desaparece, discurriendo bajo tierra, durante casi todo el periodo anual. A este tramo del río le denominamos "tramo ciego".

En la población de Arlanzón, el río se divide en dos, el río propiamente dicho y el "cauce de regadío", de origen ancestral. Ambos discurren paralelos. El "cauce de regadío" es utilizado con fines agrícolas e industriales. Al llegar a Burgos se unen nuevamente en uno solo.

2.1.2. Geología.

Es importante conocer la geología del terreno por el que atraviesa, ya que de las características del mismo va a depender en gran manera la composición química de sus aguas. Los factores constitutivos de un río son la pluviometría, que aporta el agua que llevará el río, y la cuenca vertiente, que recoge el agua de lluvia y la conduce a la parte más baja del valle, donde discurrirá sobre las litofacies que forman el estuche del río. Es durante este discurrir cuando el agua produce su ataque mecánico (erosión) y químico (hidratación, hidrólisis, óxido-reducción,

etc.) provocando la disolución de las rocas (CATALAN, 1981; CATALAN y CATALAN, 1987; DAVIS y DE WIEST, 1971).

COLCHEN (1970), el INSTITUTO GEOLOGICO Y MINERO DE ESPAÑA (IGME, 1978), PATAC (1927), PEREDA (1986) y SAMPELAYO (1951) recogen la geología del área de estudio. La mayor parte de los metasedimentos pertenecen al Paleozoico, presentándose formaciones del Cámbrico, Ordovícico y Carbonífero desde el puerto del Manquillo hasta el embalse de Uzquiza.

- Cámbrico - Se divide en:

* Cámbrico inferior - Es conglomerático y arenisco, coronado por un tramo carbonatado. Se encuentra representado por las "Pizarras de Riocabado" y la "Dolomía de Mansilla". Estas formaciones se encuentran en la vertiente izquierda de la cuenca del río Arlanzón, muy próxima a su nacimiento en el puerto del Manquillo. El arroyo Pradillo recorre estas formaciones. Las "Pizarras de Riocabado" (de color gris a azul oscuro) son fundamentalmente pizarras con algún banco aislado y de poca potencia de areniscas, presentando en la parte superior unos niveles detríticos, que pasan directamente a las dolomías masivas de la formación superior. Las "Dolomías de Mansilla" constituyen una unidad litológica bien individualizada de la serie arenisco-pizarrosa paleozoica. La potencia máxima la presenta en las proximidades de Pineda de la Sierra. Además, esta dolomía se encuentra enriquecida localmente de **siderita**, **pirita** y **calcopirita**. También pudiera encontrarse **rodocrosita** y

smithsonita como serie de alteración de la siderita (HURLBUT y KLEIN, 1988).

* Cámbrico medio - Constituido fundamentalmente por pizarras y areniscas; empieza por un tramo de pizarras carbonatadas a muro y termina por otro areniscoso a techo. Se encuentra representado por las "**Pizarras verdes del río Gatón**". Esta formación se sitúa en la vertiente izquierda de la cuenca, al S.O. de Pineda de la Sierra y del arroyo de Herrerías, reposando sobre las dos formaciones anteriormente citadas. La formación está constituida por una sucesión de litofacies distribuidas en secuencias. Los conjuntos inferiores de cada secuencia están constituidos por elementos detríticos, cuya matriz está compuesta por cuarzo y filosilicatos. Presenta también nidos micáceos y nódulos carbonatados y ferruginosos. Los conjuntos superiores se componen de niveles areniscosos que alternan con lechos arcillosos y micáceos.

* Cámbrico superior - Constituido por alternancias de areniscas y pizarras. Se encuentra representado por las "**Alternancias del Najerilla**" y los "**Conglomerados del Cámbrico superior**". Estas formaciones ocupan ambas vertientes de la cuenca del río Arlanzón, desde su nacimiento hasta el embalse del Arlanzón, y la vertiente izquierda de la cuenca al norte de Pineda de la Sierra. Las "**Alternancias del Najerilla**" ocupan la mitad de la superficie de los afloramientos paleozoicos. La formación está constituida por una serie de alternancias de areniscas gris-verdosas y pizarras azuladas. Presentan, de base

a techo, la siguiente secuencia: areniscas silíceas, alternancia de areniscas y pizarras y pizarras arcillosas. Por toda la formación se encuentran nódulos de limonita y micas. Los elementos detríticos más importantes son los cuarzos, seguidos de los feldespatos. La matriz está compuesta principalmente por sílice y filosilicatos. Esta formación reposa concordante sobre la anterior formación. Los "**Conglomerados**" afloran en las proximidades del pantano de Arlanzón y en el puerto del Manquillo. Los cantos pueden ser de cuarcita, cuarzo, **aprita** **turmalinífera** o lajas de pizarras.

- **Ordovícico** - Aflora en las proximidades del pantano de Arlanzón constituido por una alternancia de pizarras y areniscas (**Metareniscas y pizarras del Ordovícico**). Destaca en ellas la presencia de lentejones y nódulos **limoníticos**. Esta formación descansa concordante sobre el Cámbrico.

- **Carbonífero** - Reposo con fuerte discordancia sobre el Cámbrico-Ordovícico y aflora paralelo al río Arlanzón en dirección S.SE-N.NO. Se encuentra representado por dos formaciones: Westfaliense C-D y Westfaliense indiferenciado.

* ~~Westfaliense indiferenciado~~ - Aflora paralelo al río Arlanzón por sus dos vertientes, desde su nacimiento hasta el embalse del Arlanzón. Está constituido fundamentalmente por un término conglomerático de base, un término medio areniscoso conglomerático, y un término superior arenisco-pizarroso.

* Westfaliense C-D - Aflora desde el embalse del Arlanzón hasta la salida del embalse de Uzquiza-Villasur de Herreros. Esta formación tiene bien desarrollado el término conglomerático de base, que está formado por bloques y cantos de gran tamaño, englobados en una matriz arenisca. A medida que se sube en la serie, los cantos están mejor calibrados y alternan con areniscas de grano grueso. Le sigue un tramo formado por una serie de finas secuencias repetidas múltiples veces. Cada una de estas secuencias se compone de un término de base de areniscas homogéneas y otro superior de areniscas arcillosas. El último tramo se compone de pizarras, finamente estratificadas, englobados en cemento calizo.

El Mesozoico se encuentra rodeando al macizo paleozoico de la Sierra de la Demanda, aunque su extensión no es muy grande. Se encuentran representados los tres sistemas secundarios: Triásico, Jurásico y Cretácico.

- **Triásico** - Buntsandstein - Aflora sobre las formaciones del Carbonífero, desde el nacimiento del río hasta la salida del embalse de Uzquiza, en discordancia sobre los materiales cámbrico-ordovícicos. Comienza por un conglomerado brechoso, cuyos cantos son de cuarzo y fragmentos de rocas (cuarcitas, areniscas y pizarras) pertenecientes a formaciones paleozoicas subyacentes. La matriz está enriquecida en **hierro**. Por encima de los conglomerados aparecen unas alternancias detríticas arenisco-pelíticas, también enriquecidas en **hierro**.

- **Jurásico en facies marina** - Se encuentra en la vertiente izquierda de la cuenca del río Arlanzón recogiendo las aguas de arroyos que vierten en el "tramo ciego" o a su salida de nuevo a la luz. Está constituido por:

* Rhetiense-Heltanqiense - Compuesta por carniolas, dolomías y calizas dolomíticas. La serie, a techo, va perdiendo progresivamente magnesio y pasa a caliza gradualmente.

* Sinemuriense - Compuesta por calizas. En esta formación pueden aparecer niveles oolíticos.

* Pliensbachienne-Toarciense - Compuesta por alternancias de calizas y margas. También puede presentar niveles oolíticos.

- **Cretácico en facies continental** - Sólo aflora una pequeña mancha en Arlanzón. Según TISCHER (1966), esta formación pertenece a "*Facies Weald-Grupo Tera*" y está constituida por calizas, margocalizas y margas. Las calizas predominan sobre las margas.

El Terciario aflora en una zona bastante ancha, que abarca desde Villasur de Herreros hasta Burgos. Se encuentran representados el Oligoceno, Mioceno y Plioceno-Cuaternario (Pleistoceno).

- **Oligoceno** - Aflora al norte del embalse de Uzquiza hasta la unión del río Arlanzón con su afluente el río Valdecarros.

Reposa discordante sobre terrenos mesozoicos (Cretácico). Por encima de él, y a su vez discordante, se apoya el Mioceno. La secuencia está integrada por bloques y cantos de rocas meso y paleozoicas, bien cimentadas con una matriz arcillo-arenosa, cuya granulometría desciende de este a oeste, pasando de conglomerados a areniscas groseras y después a arcillas.

- **Mioceno** - Aflora en la zona comprendida entre Burgos e Ibeas de Juarros, constituyendo la "**Facies margoso caliza del tramo intermedio**". Esta facies se distribuye alrededor de la facies de margas yesíferas, siendo el paso de una a otra gradual.

* Pontienne-Vindoboniense superior - Está constituida por margas claras, calizas margosas y arcillas.

* Vindoboniense superior - Nivel de arcillas que se localiza bajo la facies calcomargosa anterior y sobre la "**Facies del tramo inferior**" (arcillas arenosas).

- **Plioceno** - Aflora en la zona comprendida entre Ibeas de Juarros, sur de Arlanzón y Villasur de Herreros. Corresponde a la formación tipo raña, compuesta de cantos de cuarcita redondeados con arcillas rojizas y, a veces, algo arenosas.

El **Cuaternario** se localiza a todo lo largo del valle fluvial del río Arlanzón, constituyendo depósitos aluviales y llanuras de inundación. Son sedimentos aluviales constituidos por conglomerados con matriz arcillosa y cantos redondeados y

angulosos (cuarcitas, areniscas, conglomerados y pizarras pertenecientes al Paleozoico y calizas del Mesozoico). En la zona de Arlanzón se diferencia una llanura de inundación.

Es de resaltar en el área objeto de estudio, la presencia de mineralizaciones importantes (GUMIEL y VINDEL, 1983; IGME, 1975; IGME, 1978; PEREDA, 1986; REOYO, 1969), destacando los yacimientos de:

- **Blenda-pirita-galena** - Se localizan en "Mina Carmina", muy próxima al nacimiento del río Arlanzón, y en "Costa Lusera", al este del puerto del Manquillo. Forman filones cuya mena consta de galena, blenda, pirita y calcopirita, y la ganga de cuarzo, calcita, rodocrosita y siderita. En este tipo de yacimiento, la gersdorffita puede reemplazar a la pirita, siendo rodeada por galena y calcopirita (PEREDA, 1986).

- **Cobre** - Se localiza en el Carbonífero de Pineda de la Sierra, donde se encuentran carbonatos de cobre (malaquita y azurita) impregnando las areniscas (cuarzo). Su extensión es muy limitada.

- **Hierro** - En el pico Mencilla y las dolomías cámbricas se producen concentraciones de hierro.

2.1.3. Clima.

El área de estudio se ve influenciada por climas que oscilan entre Mediterráneo templado continental y Templado frío en las cotas superiores. La duración, intensidad y situación del periodo seco lo califican de Mediterráneo húmedo, si bien puede ser Húmedo en las cotas superiores.

En el cuadro n° 2 se recogen las variables climáticas del área de estudio.

Cuadro n° 2: Resumen de las variables climáticas del área de estudio (MINISTERIO DE AGRICULTURA, 1977).

| Variable climática | Valor medio |
|---------------------------------------|---------------|
| Temperatura media anual | 3 - 12 °C |
| Temperatura media del mes más frío | -4 - 4 °C |
| Temperatura media del mes más cálido | 11 - 21 °C |
| Duración media del periodo de heladas | 6 - 12 meses |
| Evapotranspiración (ETP) media anual | 500 - 800 mm |
| Precipitación media anual | 800 - 1000 mm |
| Duración media del periodo seco | 0 - 3 meses |
| Precipitación de invierno | 28 % |
| Precipitación de primavera | 29 % |
| Precipitación de otoño | 30 % |

En las figuras I, II, III y IV se representan los valores medios mensuales de precipitación total y temperatura en los observatorios situados en la cuenca del río Arlanzón (pantano de Arlanzón, presa de Villasur de Herreros, Arlanzón, Burgos-Villafría y Burgos-observatorio) que por su localización son los que más pueden informar acerca de nuestra zona de estudio. Dichas observaciones pertenecen al INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (1992) e incluyen el periodo de tiempo en que se realizaron los muestreos del presente trabajo.

Figura I:
EMBALSE DE ARLANZON

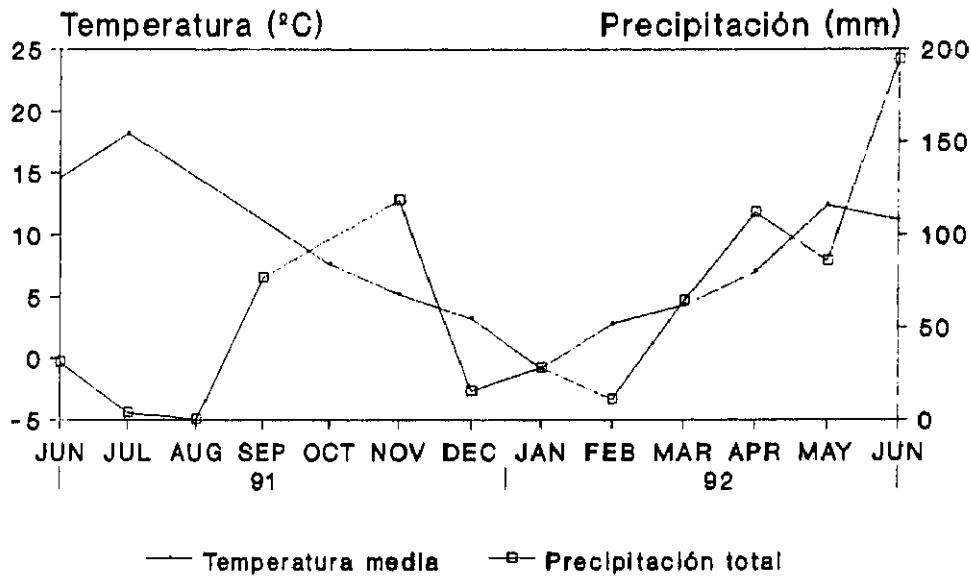


Figura II:
PRESA DE VILLASUR DE HERREROS

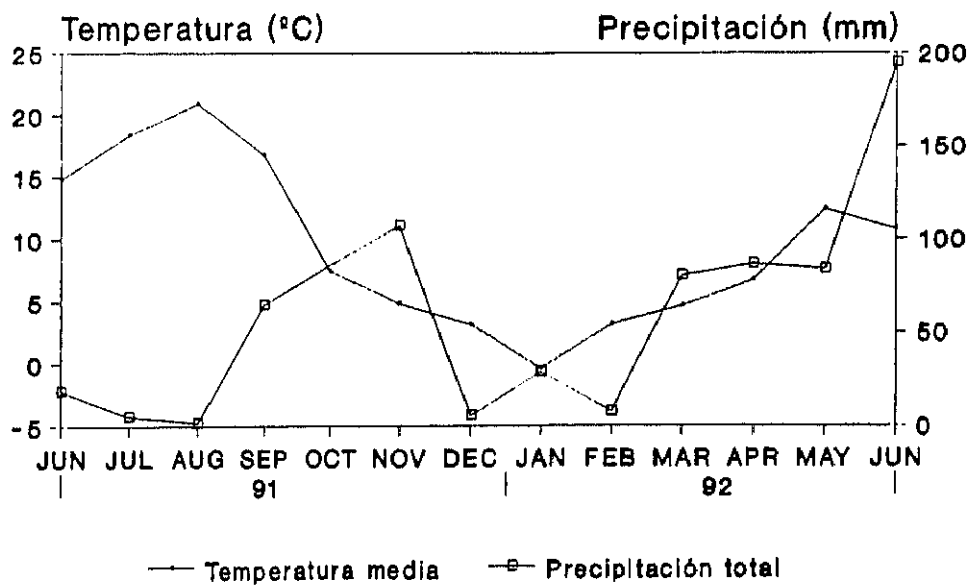


Figura III:
ARLANZON

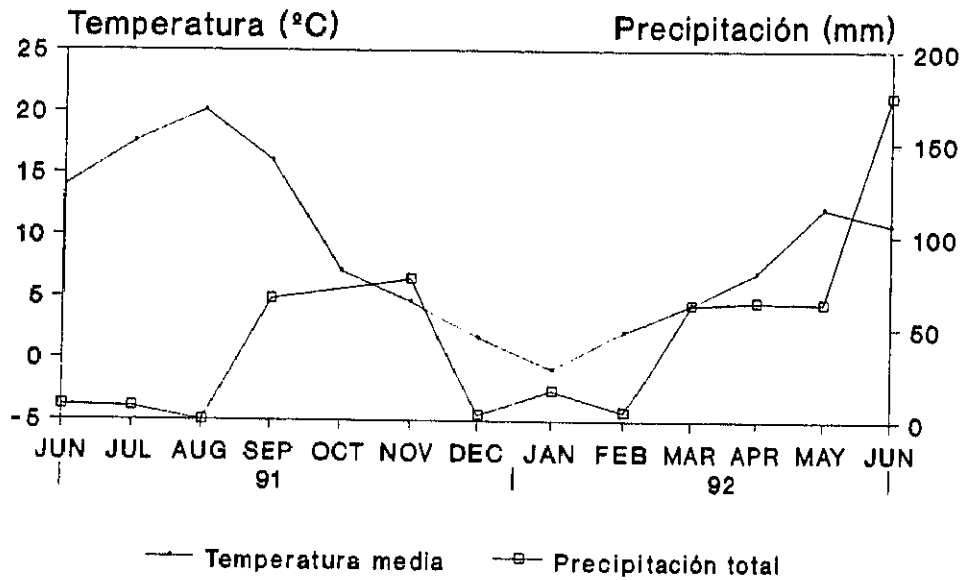
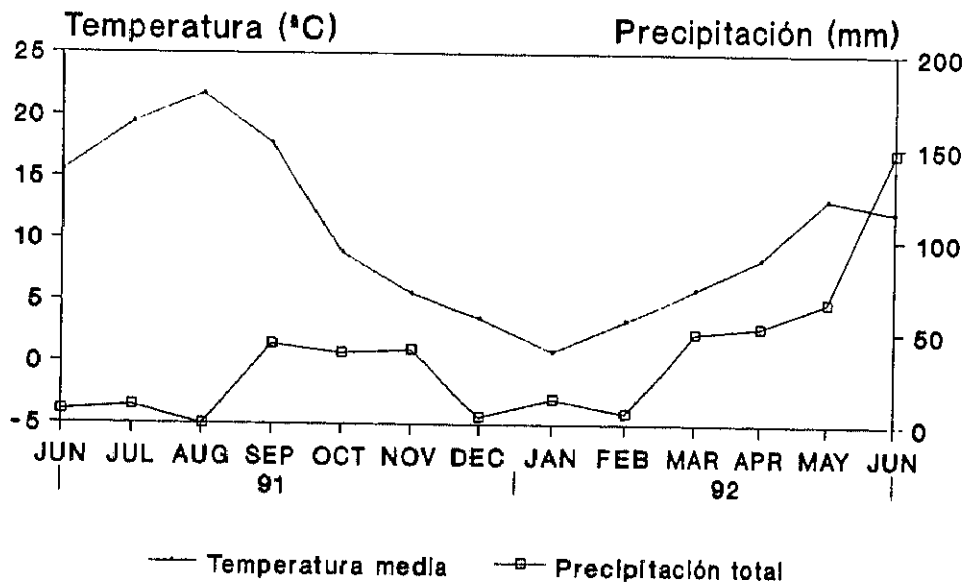


Figura IV:
BURGOS



De un análisis de estas figuras se deduce que en los meses de invierno y verano las precipitaciones son escasas e incluso nulas durante el mes de agosto, mientras que las temperaturas son bastante superiores a las precipitaciones. Ello significa que lleva asociado un déficit considerable de aporte de agua al río junto a una mayor evapotranspiración. Esta situación se produce durante todo el año en la ciudad de Burgos. Esta pérdida de agua es paliada por los embalses. Los aportes suelen ser mayores durante los meses de primavera y otoño, siendo el máximo, por lo general, en marzo-abril al juntarse un número mayor de precipitaciones con las aguas procedentes del deshielo.

2.1.4. Vegetación.

Por lo que se refiere a la vegetación podemos distinguir entre la vegetación natural y los cultivos. La vegetación natural presente se clasifica en climatófila (en equilibrio con el clima) y edafohigrófila (en equilibrio con el suelo semiterrestre o acuático de riberas y cursos de agua).

En primer lugar trataremos de la **vegetación climatófila**, que pertenece al piso supramediterráneo en su mayoría y una pequeña inclusión del piso oromediterráneo (NAVARRO y VALLE, 1987; RIVAS-MARTINEZ, 1987; RIVAS-MARTINEZ, 1988). Así, se presentan las siguientes zonas:

- Puerto del Manquillo - Serie supramediterránea ibérico-soriana-silicícola de *Fagus sylvatica* (haya) - Se corresponde en su cabeza de serie a un hayedo. Las etapas normales de sustitución se presentan en el cuadro nº 3. La vocación del territorio es ganadera y forestal.

Cuadro nº 3: Serie supramediterránea ibérico-soriana-silicícola de *Fagus sylvatica* (RIVAS-MARTINEZ, 1987).

| | |
|--------------------|---|
| Arbol dominante | <i>Fagus sylvatica</i> |
| Bosque | <i>Fagus sylvatica</i> <i>Ilex aquifolium</i> <i>Galium rotundifolium</i> <i>Saxifraga hirsuta</i> |
| Matorral denso | <i>Genista polygaliphylla</i> <i>Cytisus scoparius</i> <i>Erica arborea</i> <i>Pteridium aquilinum</i> |
| Matorral degradado | <i>Erica aragonensis</i> <i>Genista pilosa</i> <i>Erica vagans</i> <i>Calluna vulgaris</i> |
| Pastizales | <i>Avenula sulcata</i> <i>Agrostis capillaris</i> <i>Carex caryophyllea</i> |

- Hasta el "tramo ciego" - Presenta dos series:

* ~~Serie oromediterránea ibérico-soriana-silicícola de *Juniperus nana* (enebro rastrero) y pinares albares~~ - Se corresponde en su etapa madura a matorrales densos que pueden llevar un dosel arbóreo natural de pinos (*Pinus sylvestris*

var. *ibérica*, *P. uncinata*). La vocación del territorio es ganadera.

Las etapas de sustitución quedan plasmadas en el cuadro nº 4.

Cuadro nº 4: Serie oromediterránea ibérico-soriana-silicícola de *Juniperus nana* (RIVAS-MARTINEZ, 1987).

| | |
|--------------------|---|
| Arbol dominante | <i>Pinus sylvestris</i> |
| Bosque | <i>Pinus sylvestris</i> <i>Pinus uncinata</i> <i>Juniperus nana</i> <i>Vaccinium myrtillus</i> |
| Matorral denso | <i>Juniperus nana</i> <i>Vaccinium myrtillus</i> <i>Cytisus purgans</i> <i>Deschampsia iberica</i> |
| Matorral degradado | <i>Calluna vulgaris</i> <i>Cytisus purgans</i> <i>Carex asturica</i> <i>Luzula lactea</i> |
| Pastizales | <i>Nardus stricta</i> <i>Agrostis capilaris</i> <i>Agrostis delicatula</i> |

* Serie supramediterránea carpetano-ibérico-leonesa y alcarreña subhúmeda silicícola de *Quercus pyrenaica* (roble melojo) - Se desarrollan sobre suelos silíceos pobres en bases y en áreas de ombroclima subhúmedo o húmedo. La etapa madura o climax corresponde a robledales densos, bastante sombríos, creadores de tierras pardas con mull. Las etapas de sustitución son, en primer lugar, los matorrales retamoides o piornales, que prosperan todavía en suelos mulliformes bien conservados, y los

brezales o jarales, que corresponden a etapas degradadas, donde los suelos tienden a podsolizarse más o menos por la influencia de una materia orgánica bruta. La vocación del territorio es ganadera o forestal, aunque la agricultura cerealista puede desarrollarse en suelos más profundos. Las etapas de sustitución se recogen en el cuadro nº 5.

Cuadro nº 5: Serie supramediterránea carpetano-ibérico-leonesa-silicícola de *Quercus pyrenaica* (RIVAS-MARTINEZ, 1987).

| | |
|--------------------|--|
| Arbol dominante | <i>Quercus pyrenaica</i> |
| Bosque | <i>Quercus pyrenaica</i> <i>Holcus mollis</i> <i>Physospermum cornubiense</i> <i>Omphalodes nitida</i> |
| Matorral denso | <i>Cytisus strictus</i> <i>Cytisus scoparius</i> <i>Genista polygaliphylla</i> <i>Pteridium aquilinum</i> |
| Matorral degradado | <i>Erica aragonensis</i> <i>Genistella tridentata</i> <i>Halimium alyssoides</i> <i>Erica cinerea</i> |
| Pastizales | <i>Avenula sulcata</i> <i>Agrostis duriaei</i> <i>Sedum forsteranum</i> |

- Desde Arlanzón hasta Burgos - Serie supramediterránea castellano-cantábrica y riojano-estellesa basófila de *Quercus faginea* (quejigo) - Se corresponde en su etapa madura a un bosque denso en el que predominan los árboles caducifolios. Estos bosques eútrofos suelen estar constituidos por espinares y

pastizales vivaces en los que pueden abundar los caméfitos. La vocación del territorio es tanto agrícola como ganadera o forestal, lo cual es función de la topografía, grado de conservación de los suelos y usos tradicionales de las comarcas. Las etapas de sustitución se resumen en el cuadro n° 6.

Cuadro n° 6: Serie supramediterránea riojano-estellesa basófila de *Quercus faginea* (RIVAS-MARTINEZ, 1987).

| | |
|--------------------|---|
| Arbol dominante | <i>Quercus faginea</i> |
| Bosque | <i>Quercus faginea</i> <i>Epipactis helleborine</i> <i>Helleborus foetidus</i> <i>Primula columnae</i> |
| Matorral denso | <i>Spiraea hispanica</i> <i>Lonicera xylosteum</i> <i>Buxus sempervirens</i> <i>Rosa squarrosa</i> |
| Matorral degradado | <i>Genista accidentalis</i> <i>Genista teretifolia</i> <i>Erica vagans</i> <i>Thymelaea ruizii</i> |
| Pastizales | <i>Brachypodium pinnatum</i> <i>Avenula mirandana</i> <i>Brachypodium ramosum</i> |

En cuanto a la **vegetación edafohigrófila**, distinguimos dos series (NAVARRO y VALLE, 1987):

- Geoserie riparia supramediterránea silicícola - Esta geoserie se asienta sobre suelos arenosos silíceos. Se encuentra en la parte alta del río, zona comprendida entre el nacimiento y el embalse de Uzquiza. Se encuentra representada por la serie

riparia del fresno con robles melojos (*Quercus pyrenaica-Frasineus angustifoliae*). Encabeza la misma una comunidad de fresnos de hoja estrecha y melojos, bajo cuyo dosel aparecen elementos herbáceos propios de bosques caducifolios. Se instala en vaguadas con hidromorfía temporal, donde los suelos son profundos y de textura arenosa. Las etapas seriales más comunes son zarzales, cervunales con ahulagas, brezales higrófilos, pastizales y praderas-juncales.

- Serie riparia sobre suelos arcillosos ricos en bases - Se extiende desde la salida del embalse de Uzquiza hasta Burgos. Se puede desarrollar la serie riparia del chopo blanco o una serie riparia mixta de chopos y sauces. En la primera serie, el óptimo es un bosque denso de galería ubicado sobre suelos eútrofos inundables con hidromorfía permanente, definidos por chopos (*Populus alba* y *P. nigra*) y algún sauce arborescente (*Salix neotricha*). Pueden contactar con la serie del olmo. Debido a la nitrificación, sus etapas seriales más comunes son herbazales higrónitrófilos (*Ponletillo-Menthetum rotundifoliae*). En la segunda serie, el bosque es una sauceda-chopera básicamente vertebrada por grandes sauces y chopos negros, siendo frecuentes los álamos, fresnos de hoja estrecha y, ocasionalmente, saúcos y olmos. Se presenta en los tramos medios e inferiores del río y constituye la banda leñosa más próxima a él. Entre ellas se intercalan juncales y cañaverales.

En cuanto a los cultivos de la zona de estudio, según el MINISTERIO DE AGRICULTURA (1977), se distinguen:

- **Terrenos de regadío** localizados próximos a las márgenes del río y pequeñas vegas, con frecuencia muy próximos a los núcleos urbanos en los que se entremezclan los cultivos hortícolas e industriales (forrajeros, cereales, judías, remolacha, col, cebolla, patata, tomates, ...). Se encuentran principalmente en Villasur de Herreros e Ibeas de Juarros.

- **Terrenos de labor intensiva** localizados fundamentalmente en Villasur de Herreros, Arlanzón e Ibeas de Juarros. Son terrenos en los que alrededor del 75% se corresponden a cereal-barbecho. Los principales cultivos son cebada y trigo.

- **Terrenos de labor extensiva** utilizados actualmente como pastizales, pero que con anterioridad fueron dedicados a labranza. Este es el caso de Pineda de la Sierra.

- **Pastizales** consistentes en praderas naturales, praderas de alta montaña, pastizales, matorrales o pastizalmatorrales dedicados al pastoreo de ganado ovino primordialmente. Se encuentran repartidos a todo lo largo del área objeto de estudio.

2.1.5. Intervenciones humanas.

Las intervenciones que más importancia tienen desde el punto de vista de la posible contaminación son las producidas en los campos agrícola, industrial y urbano.

Las intervenciones humanas en el campo agrícola se pueden desglosar en dos:

- Aportaciones debidas a la utilización de productos fitosanitarios y fertilizantes. Pueden contaminar las aguas incrementando la carga del río principalmente en forma de nitratos, nitritos, amoniaco, fosfatos, potasio y determinados metales pesados (CALA, 1985; KANDIAH, 1987). Entre los metales pesados más frecuentes se encuentran cobre, cinc, plomo, manganeso, mercurio, cadmio y cromo (HAGUENOER y FURON, 1982; STOKINGER, 1981).

- Aportaciones debidas a explotaciones ganaderas (ovino y bovino) (CABO y MANERO, 1990). La contaminación se manifiesta en las aguas por un incremento de la materia orgánica, que junto al mayor aporte de nitrógeno y fósforo ocasionado por los productos fitosanitarios y fertilizantes, pone en peligro la vida de los embalses y ríos, a causa de la eutrofización (RICET, 1981).

Las zonas donde las actividades agrícolas se llevan a cabo quedan recogidas en el apartado 2.1.4.

La contaminación industrial no es muy importante en el área objeto de estudio, ya que, aunque Burgos es una de las tres provincias más industrializadas de Castilla y León, el cinturón industrial queda fuera de dicha área. Aparecen unas pequeñas fábricas entre San Medel de Juarros y Fuentes Blancas, destacando "Tableros Bon", perteneciente al sector maderero (CABO y MANERO, 1990).

Los efluentes industriales son muy diversos dependiendo de su origen. Su vertido a las aguas naturales origina la solubilización de numerosas sales inorgánicas (elevada proporción de metales pesados), ácidos y álcalis, que afectan a la dureza y pH del agua. También aportan elevada cantidad de materia orgánica, que reduce el nivel de oxígeno disuelto.

Mayor incidencia, con respecto a la contaminación, presenta la planta potabilizadora ubicada en la villa de Arlanzón. Dicha planta carece de sistema de tratamiento de los lodos generados durante la potabilización, los cuales son vertidos directamente al suelo muy próximos al cauce del río. Entre los componentes de esos lodos se hallan los agentes utilizados en el tratamiento de las aguas, como son, por ejemplo, las sales de hierro, manganeso y cobre (DEGREMONT, 1979).

Otro foco de contaminación importante es el urbano y rural. El río Arlanzón atraviesa varias localidades hasta llegar a Burgos. La inmensa mayoría de ellas se dedica a la agricultura y ganadería, no sobrepasando su población el millar de habitantes

(Pineda de la Sierra, Villasur de Herreros, Arlanzón, Ibeas de Juarros y San Medel de Juarros) (CABO y MANERO, 1990).

Las aguas residuales domésticas proceden del agua de lluvia, usos domésticos, limpieza urbana y eliminación de excrementos. Entre sus componentes se encuentran materia orgánica, grasas, detergentes, sales minerales inorgánicas (cloruros, sulfatos, fosfatos, potasio, calcio, magnesio y amoníaco), suponiendo, también, para las aguas naturales un grave peligro de eutrofización (RICET, 1981).

La eliminación de los desechos plantea numerosos conflictos por insuficiencia de colectores y depuración de los vertidos.

2.2. CARACTERIZACION DE LAS AGUAS. SELECCION DE PARAMETROS.

Para la caracterización de las aguas existe una serie de parámetros que informan sobre la mineralización de las mismas, su composición química y su contaminación.

El presente trabajo tiene como objetivo principal el conocimiento de la calidad de las aguas del río Arlanzón, hasta su llegada a la ciudad de Burgos, en cuanto a su contenido en metales pesados. Pero para evaluar este contenido, no basta con conocer los niveles de dichos metales pesados, sino que también es necesario considerar otros parámetros que pueden influir en la mayor o menor disolución de los mismos.

Los parámetros seleccionados con este objetivo, son los siguientes:

- Temperatura ambiente y temperatura del agua - La temperatura del agua depende de la temperatura ambiente, como principal factor natural, aunque también puede verse afectada por la presencia de vertidos de aguas residuales (polución térmica). Esta constante física posee gran importancia en el desarrollo de distintos fenómenos en el seno del agua, por ejemplo, disolución de gases, solubilización de sales (al aumentar la temperatura aumenta, por regla general, la solubilidad), reacciones biológicas, etc. (CATALAN, 1981; CATALAN y CATALAN, 1987; ESTRADA, 1986; GERMAIN y col., 1982).

La temperatura es el índice de la energía cinética promedio de las partículas de un sistema (ALONSO y FINN, 1976). Por tanto, en este caso indica la absorción de energía calorífica por las capas de agua más superficiales. Cuando el agua circula, estas capas superficiales se mezclan con las demás y, como consecuencia, la temperatura se uniformiza en una determinada sección del río. Sin embargo, en lagos y embalses, donde el agua está más o menos en reposo, se establece una diferenciación entre las capas superficiales y las inferiores, produciéndose un gradiente de temperatura y de densidad. Esto da origen a una estratificación térmica.

- pH - Es una de las características más importantes de las aguas. Los valores que toma pueden deberse a causas naturales o artificiales. Entre las naturales se encuentran el CO_2 disuelto (CO_2 atmosférico y CO_2 procedente de la respiración de los seres vivos) y la naturaleza del terreno que atraviesa (ácido o básico), y entre las causas artificiales, vertidos de aguas residuales urbanas y/o industriales, etc. (CATALAN, 1981; ESTRADA, 1986; LEYNAUD, 1979).

El pH de un agua tiene influencia sobre muchas reacciones que se realizan en su seno, tales como ionización de ácidos débiles, repercutiendo en la fuerza de su efecto amortiguador o tampón, precipitación de determinadas especies químicas (hierro, manganeso, ...), fenómenos de complejación y sorción, y reacciones redox y de hidrólisis (CATALAN, 1981; CATALAN y CATALAN, 1987).

- Conductividad - Es un parámetro físico/químico que informa sobre la concentración de sólidos disueltos, siendo muy útil para determinar cambios a corto plazo que tienen lugar en la calidad de las aguas de un río o fuente, así como en el propio río para estudiar la variación que sufren sus aguas a lo largo del mismo (ESTRADA, 1986; LEYNAUD, 1979).

La conductividad va a depender de la temperatura (por ello las medidas se transformaron a 20 °C, para que sean comparativas), de la valencia de los iones, de su masa, de la solvatación y del grado de disociación de las sales que aportan los iones (CATALAN, 1981).

Según los valores de conductividad, las aguas se clasifican en las categorías (ESTRADA, 1986), que se recogen en el cuadro nº 7:

Cuadro nº 7: Clasificación de las aguas según su conductividad (ESTRADA, 1986).

| Mineralización del agua | Conductividad 20 °C ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) |
|-------------------------|---|
| Muy débil | < 100 |
| Débil | 100 - 200 |
| Media acentuada | 200 - 333 |
| Media | 333 - 666 |
| Importante | 666 - 1000 |
| Excesiva | > 1000 |

- Residuo seco - Se considera a la temperatura de 180 °C. Este parámetro físico/químico nos informa sobre la mineralización del agua. Se encuentra muy relacionado con la conductividad, aunque no existe una relación matemática exacta, a pesar de que muchos autores la han buscado (GOMIS, 1967; RODIER, 1981). Ello es debido a que la conductividad detecta únicamente sustancias disociadas y, por tanto, conductoras y portadoras de carga eléctrica, mientras que el residuo seco determina tanto las disociadas como las que no lo están (CATALAN, 1981; ESTRADA, 1986). El residuo seco también depende de otros factores como son: la naturaleza geológica de la cuenca de alimentación, la pluviometría, la temperatura del agua, el soleamiento y el caudal total de la corriente transportada.

Con respecto a una corriente de agua, en general, el residuo seco aumenta a lo largo de los ríos, ya que la superficie de contacto con el terreno es mayor y se favorece la solubilización de las sales.

Los cursos fluviales se pueden clasificar con arreglo a su contenido en materia disuelta a lo largo de los mismos en varios grupos:

* **Ríos en los que el residuo seco no varía a lo largo de su curso** - Son en general de corto recorrido, muy cargados de sales y ya en su nacimiento están muy próximos al equilibrio

fisicoquímico con las rocas por las que circulan. Los iones mayoritarios son SO_4^{2-} y Ca^{2+} .

* Ríos en los que el residuo seco aumenta a lo largo de su curso - A este grupo pertenecen la mayoría de los ríos. En su nacimiento sus aguas son muy puras y agresivas, teniendo una capacidad muy grande de disolver sales.

* Ríos cuyo residuo seco disminuye a lo largo de su curso - Son aquellos con varios afluentes capaces de disminuir el contenido en sales disueltas por dilución.

La variación estacional es distintamente acusada de unos ríos a otros, siendo, en general, más concentradas las aguas en verano, como consecuencia de una mayor evaporación que produce una disminución del caudal, aumento de la temperatura y una mayor solubilización de las sales. El residuo seco varía mucho, también, dentro de una misma corriente, ya que puede ser alimentado por aguas de escorrentía superficial o por aguas de fuentes o manantiales; estas últimas están mucho más cargadas en sales, debido a su contacto más prolongado e íntimo con el terreno y, por tanto, no se puede prever fácilmente la cantidad en que pueden encontrarse (CATALAN, 1981; CATALAN y CATALAN, 1987).

- Sólidos disueltos totales - Se refiere a todo el material sólido disuelto, esté ionizado o no y excluye a los sedimentos en suspensión, a los coloides y a los gases disueltos (DAVIS y DE

WIEST, 1971). Se encuentra muy relacionado con el residuo seco y la conductividad.

En general, como la materia disuelta aumenta a lo largo del río en mayor proporción que la materia en suspensión (influye en este menor aumento la disminución de pendiente y aumento de salinidad), la relación sólidos disueltos/residuo seco debe aumentar con el curso del río (CATALAN y CATALAN, 1987).

En el cuadro n° 8 se incluyen los constituyentes del agua según su abundancia en la misma:

Cuadro n° 8: Constituyentes de los sólidos disueltos en las aguas según su abundancia (DAVIS y DE WIEST, 1971).

| | |
|--|--|
| Constituyentes principales (1'0 - 1000 ppm) | Na, Ca, Mg, CO_3H^- , SO_4^{2-} , Cl^- , SiO_2 |
| Constituyentes secundarios (0'01 - 10 ppm) | Fe, Sr, K, B, CO_3^{2-} , NO_3^- , F^- |
| Constituyentes menores (0'1 - 100 ppb) | Al, As, Ba, Br, Cd, Cr, Co, Cu, Ge, I, Pb, Li, Mn, Mo, Ni, PO_4^{3-} , Se, U, V, Zn |
| Constituyentes traza (< 0'1 ppb) | Be, Bi, Ga, Cs, Au, In, La, Pt, Ra, Ag, Sn, Zr |

- Oxígeno disuelto - El oxígeno es un elemento indispensable para la vida, tanto terrestre como acuática, del mundo animal y vegetal.

El oxígeno presente en el agua tiene dos orígenes distintos: uno **físico**, debido a la disolución del O_2 atmosférico por medio de la aireación natural hasta el establecimiento del equilibrio entre la fase acuosa y la fase gaseosa, y otro **biológico**, debido a la fotosíntesis realizada por las plantas acuáticas existentes en el cauce (CATALAN, 1981; CATALAN y CATALAN, 1987).

La presencia de oxígeno en cantidades adecuadas en las aguas de los ríos es el factor principal de la autodepuración de las mismas, ya que el oxígeno logra degradar los efluentes orgánicos y mantener una calidad adecuada en las aguas circulantes, debido a su gran poder oxidante (CATALAN, 1981; ROBERT, 1992).

La solubilidad del oxígeno en el agua depende de muchos factores. Los más importantes son: la **temperatura**, al aumentar ésta disminuye la solubilidad y, a su vez, aumenta el consumo del oxígeno ya que aumentan los procesos biológicos; la **salinidad del agua**, ya que al incrementarse disminuye la solubilidad; las sales que más afectan en la disolución del oxígeno en el agua son los cloruros. Otro factor importante es la **agitación**, cuanto mayor sea ésta, mayor volumen de agua se pone en contacto con el aire y, por lo tanto, mayor será la disolución del oxígeno (CATALAN, 1981; CATALAN y CATALAN, 1987; ESTRADA, 1986).

Las aguas superficiales no polucionadas, si son corrientes, suelen estar saturadas de oxígeno, incluso sobresaturadas, dependiendo su contenido de la aireación, de la vegetación presente en sus aguas, de la temperatura, de la hora (por el día

predomina el proceso de la fotosíntesis sobre el proceso de la respiración, mientras que por la noche sólo existe este último produciéndose un descenso del oxígeno disuelto) (CATALAN, 1981; ESTRADA, 1986).

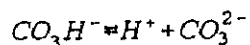
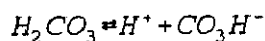
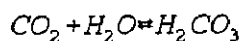
En las aguas de lagos, embalses y pantanos, al estar estancadas, existe una distribución del oxígeno en función de la temperatura, profundidad, salinidad, presión y presencia de animales y plantas. El contenido del oxígeno será diferente según sea la zona iluminada o no; en la iluminada existe por el día oxígeno sobresaturado, mientras que en la no iluminada, tanto de día como de noche, existe déficit de oxígeno, debido a los procesos de respiración y descomposición de la materia orgánica (CATALAN, 1981; VIVIER, 1979).

Algunos de los seres vivos presentes en el agua siguen la ley de Van T'Hoff, según la cual las reacciones metabólicas se duplican o triplican cada vez que la temperatura aumenta 10 °C. De esta manera, a temperaturas inferiores a 10 °C los procesos de respiración y descomposición de la materia orgánica determinan la distribución del oxígeno, mientras que a temperaturas superiores a 20 °C lo hace el crecimiento del metabolismo de los seres vivos presentes (CATALAN, 1981).

En las aguas subterráneas, la presencia de oxígeno disuelto es muy escasa, debido a que es consumido en procesos de oxidación de la materia orgánica del suelo y a que es incapaz de

reoxigenarse al no estar en contacto con la atmósfera (CATALAN, 1981; ESTRADA, 1986).

- Anhídrido carbónico libre - El dióxido de carbono (CO_2) es un gas que se encuentra fundamentalmente en la atmósfera. Es muy poco soluble en agua, dependiendo su solubilidad de su propia presión parcial. El anhídrido carbónico puede llegar al agua por medio del agua de lluvia (CO_2 atmosférico), de la disolución de los carbonatos del suelo, de la descomposición anaerobia de los hidratos de carbono y por medio de la respiración de los organismos acuáticos. Una vez disuelto, se disocia formando los iones bicarbonato y carbonato:



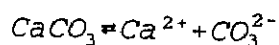
Este sistema ácido carbónico-bicarbonato-carbonato regula la acidez-alcalinidad de las aguas no polucionadas (CATALAN, 1981; CATALAN y CATALAN, 1987; DREVER, 1982; MOREL, 1983; PYTKOWICZ, 1983; VIVIER, 1979).

Estos aniones se pueden combinar con los cationes presentes en el medio, dando lugar a sus respectivas sales. De los cationes más frecuentes en el agua (calcio, magnesio y sodio), el calcio es el que juega el principal papel en la regulación de las formas en las que se puede hallar el anhídrido carbónico en el agua.

El anhídrido carbónico puede encontrarse como:

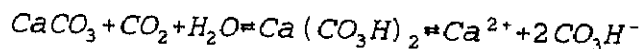
- CO₂ libre: - agresivo (CO₂)
 - equilibrante (H₂CO₃)
- CO₂ combinado: - semicombinado (CO₃H⁻)
 - combinado (CO₃²⁻)

Si el río atraviesa un terreno calizo, se producirá la disolución de dicha sal (CATALAN, 1981; CATALAN y CATALAN, 1987; DREVER, 1982; PYTKOWICZ, 1983; VIVIER, 1979):



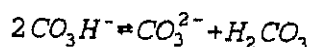
estando regulada la disolución del terreno por la solubilidad del carbonato cálcico, la cual es muy pequeña (12'4 mg/L a 20 °C) (CATALAN, 1981).

Si en el medio existe anhídrido carbónico libre, se producirá entonces esta reacción:



que está más favorecida por tener el bicarbonato una solubilidad mayor.

El anhídrido carbónico equilibrante es el encargado de impedir que los bicarbonatos precipiten a carbonatos:



Sin embargo, el anhídrido carbónico agresivo es el que produce el ataque sobre la caliza, disolviéndola en un mayor grado.

El anhídrido carbónico libre y el oxígeno disuelto son dos parámetros muy importantes a tener en cuenta para estimar la agresividad de un agua; cuando ambos se encuentran en elevada cantidad, dándose una temperatura elevada y un pH bajo, el agua presenta un mayor poder de corrosión (JUBERIAS, 1990).

Las aguas naturales de superficie tienden, en ausencia de fenómenos biológicos secundarios y con la presencia de iones calcio suficientes, a estar en equilibrio con el anhídrido carbónico atmosférico presentando un pH entre 8'2 y 8'4. En las aguas subterráneas el contenido de anhídrido carbónico es bajo, siendo un poco más alto en rocas graníticas (ácidas) (CATALAN, 1981; DREVER, 1982).

- Oxidabilidad al KMnO_4 - Es un parámetro indicativo de contaminación, que da información sobre la cantidad de materia orgánica presente en el agua, la cual se mide por la cantidad de oxígeno consumido para oxidarla con permanganato potásico (KMnO_4) (CATALAN, 1981; ESTRADA, 1986).

En las aguas naturales esta materia orgánica puede proceder del lavado de los suelos (ácidos húmicos), del metabolismo de los organismos que viven en su seno (hidratos de carbono, proteínas, aminas, lípidos, etc.) o de sustancias vertidas directa o

indirectamente por el hombre, ocasionando una sobrecarga de las mismas y, por consiguiente, la contaminación de las aguas.

Esta materia orgánica sirve de fuente de alimentación para los diversos organismos que habitan en el agua, completando de esta manera sus respectivos ciclos (carbono, nitrógeno, azufre).

Las aguas superficiales no polucionadas presentan un contenido de materia orgánica muy pequeño, exceptuando aquellos ríos que nacen en bosques o zonas con tapiz musgoso; mientras que las aguas subterráneas, generalmente sí presentan un alto contenido (CATALAN, 1981).

- ~~Compuestos nitrogenados: nitratos, nitritos y amoniaco~~ -
Estos tres parámetros son indicativos claros de contaminación reciente, principalmente por la presencia de aguas negras.

Estos tres compuestos juegan un importante papel en el desarrollo de la vida animal y vegetal en el seno del agua junto con los compuestos fosforados.

* Los **nitratos** se encuentran en las aguas superficiales en muy débiles proporciones en condiciones normales, sin embargo, en las aguas subterráneas ese contenido puede ser mayor (CATALAN, 1981).

Los nitratos llegan al agua por distintos caminos:

Agua de lluvia - la lluvia disuelve los óxidos de nitrógeno presentes en la atmósfera; una vez disueltos pueden transformarse en ácido nítrico contribuyendo así a la "lluvia ácida". Distintos autores cifran el aporte de nitratos por esta vía al nitrógeno total presente en el agua de bebida entre un 2'5 y un 25% (HILL, 1991a).

Fijación de los nitratos presentes en el suelo por acción bacteriológica - Los nitratos pueden llegar al suelo: por fijación del nitrógeno atmosférico por medio de bacterias de los géneros *Azotobacter*, *Beijerinckia*, *Rhizobium*, etc., por descomposición de la materia orgánica muerta, de excrementos animales o de aguas residuales con el concurso de distintos microorganismos, como protozoos, hongos, levaduras, bacterias, etc.. El proceso de nitrificación consta de tres etapas: mineralización del nitrógeno orgánico produciendo iones amonio, oxidación de éstos a nitritos por medio de bacterias de los géneros *Nitrosomonas* y *Nitrosococcus*, y la oxidación de los nitritos a nitratos por medio de bacterias del género *Nitrobacter* (HILL, 1991b).

Contaminación por fertilizantes - Los abonos utilizados en la agricultura son ricos en nitratos. Los nitratos que no son absorbidos por las plantas, se infiltran rápidamente y, dada su gran solubilidad, se acumulan en los acuíferos. La contaminación es mayor cuando el abono se aplica en otoño, debido a que la cubierta vegetal es menor (CATALAN, 1981; HILL, 1991a).

Disolución de las rocas que contengan nitratos - Esto es bastante raro (CATALAN, 1981).

Los nitratos, en sí, no son perjudiciales para la salud, pero, en cambio, en la Reglamentación Técnica Sanitaria para el abastecimiento y control de calidad de las aguas potables de consumo público (R.D. 1138/1990, B.O.E., 1990) se les considera como sustancias no deseables. Esto es debido a que en determinadas condiciones (pH poco ácido y presencia de ciertos microorganismos) se produce la reducción de los nitratos a nitritos y posteriormente éstos dan lugar a las nitrosaminas, de conocido carácter cancerígeno (aparato digestivo y vías urinarias mayoritariamente), o bien, se unen a la hemoglobina provocando metahemoglobinemia en el caso de niños pequeños (HILL, 1991b).

* Los nitritos se hallan en aguas superficiales que estén contaminadas con aguas residuales o que estén autodepurándose, como estadios intermedios de la oxidación del amoníaco, indicando una contaminación reciente, o como reducción de los nitratos, siendo esto último más improbable (CATALAN, 1981; MACKERNESS y KEEVIL, 1991).

En el citado R.D. 1138/1990 (B.O.E., 1990), los nitritos también son considerados como sustancias no deseables por los mismos motivos anteriormente citados.

La concentración de nitritos en las aguas superficiales suele estar alrededor de 1 mg de nitrógeno / L (MACKERNESS y KEEVIL, 1991).

* El amoniaco es el producto final de la reducción de sustancias orgánicas e inorgánicas nitrogenadas de muy diferente origen (agua de lluvia, materia orgánica muerta, excrementos animales, ...) (CATALAN, 1981; HILL, 1991a).

En las aguas superficiales, si están bien aireadas, no aparece amoniaco normalmente. Sí aparece en zonas donde existan descargas de aguas negras, alcanzando valores de hasta 4 mg/L. También puede encontrarse en zonas donde se haya producido un contacto reciente con materia orgánica en estado de putrefacción (CATALAN, 1981).

En los embalses y lagos, su contenido varía en función de la profundidad. Las aguas subterráneas pueden contener trazas de amoniaco por fenómenos de desnitrificación, lavado de materia vegetal, etc. (CATALAN, 1981).

En el R.D. 1138/1990 (B.O.E., 1990), el amoniaco se considera como sustancia no deseable en un agua potable, ya que además de su posible oxidación a nitritos y posterior formación de metahemoglobina y nitrosaminas, favorece la multiplicación de microorganismos y, por lo tanto, aumenta de forma considerable el número total de bacterias. Por esta razón, un contenido elevado

de este compuesto se considera como una prueba química de una contaminación reciente y peligrosa (CATALAN, 1981).

2.2.1. Revisión bibliográfica de los métodos analíticos.

A continuación en los cuadros nº 9 y 10 se recoge una relación de los métodos más frecuentemente utilizados para determinar los parámetros físico/químicos y de contaminación anteriormente citados. Las técnicas instrumentales empleadas abarcan tanto las técnicas espectroscópicas, como las electroquímicas como las separativas y automáticas. La investigación se centra primordialmente en desarrollar técnicas analíticas más rápidas y sencillas (sensores) para poder realizar las determinaciones "in situ" y efectuar una mejor labor de vigilancia y control de calidad de las aguas.

Cuadro n° 9: Métodos analíticos utilizados en la determinación de parámetros físico/químicos.

| Parámetro | Método analítico | Referencia |
|---------------------------|---|--|
| pH | Potenciométrico con electrodos selectivos | APHA, 1992; BOE, 1990; ESTRADA, 1986; JIU y col., 1991; MACCARTHY y col., 1995; RODIER, 1981 |
| | Sensores de fibra óptica | MACCARTHY y col., 1995 |
| | Colorimétrico | ESTRADA, 1986; MACCARTHY y col., 1993; MACCARTHY y col., 1995; RODIER, 1981 |
| Conductividad | Conductimétrico | |
| | * patrón KCl 0'01M * patrón AcH 0'01N + 45% sacarosa | APHA, 1992; BOE, 1990; ESTRADA, 1986; RODIER, 1981 LIGHT y col., 1993 |
| Residuo Seco | Gravimétrico | APHA, 1992; BOE, 1990; ESTRADA, 1986; RODIER, 1981 |
| Sólidos disueltos totales | Gravimétrico | APHA, 1992 |
| O ₂ disuelto | Iodométrico (Método de Winkler) | APHA, 1992; BOE, 1990; ESTRADA, 1986; MACCARTHY y col., 1993; RODIER, 1981 |
| | Potenciométrico con electrodos selectivos | APHA, 1992; BOE, 1990; MACCARTHY y col., 1993; MACCARTHY y col., 1995 |
| | FIA con detección espectrofotométrica | SANZ-MARTINEZ y col., 1993 |
| CO ₂ libre | Volumétrico | APHA, 1992; BOE, 1990; ESTRADA, 1986; INSTITUTO DE HIDROLOGIA, 1975; MACCARTHY y col., 1995 |
| | Quimioluminiscente | AOKI y col., 1988 |
| | Potenciométrico con electrodos selectivos | MACCARTHY y col., 1993 |
| | Sensor de fibra óptica | MACCARTHY y col., 1993; MACCARTHY y col., 1995 |

Cuadro n° 10a: Métodos analíticos utilizados en la determinación de parámetros de contaminación.

| Parámetro | Método analítico | Referencia |
|-----------------|---|---|
| Nitratos | Espectrofotométrico UV-VIS | APHA, 1992; BOE, 1990; MACCARTHY y col., 1991; MACCARTHY y col., 1995; VELGHE y CLAEYS, 1985 |
| | HPLC-UV | HERN y col., 1983; ISKANDARANI y PLETRZYK, 1982; KOK y col., 1983; MACCARTHY y col., 1995; MULLINS, 1987; SCHROEDER, 1987 |
| | Reducción - espectrofotométrico UV-VIS | APHA, 1992; HEANES, 1975; RAIKOS y col., 1988 |
| | Cromatografía iónica | APHA, 1992; MACCARTHY y col., 1991 |
| | Potenciométrico con electrodos selectivos | APHA, 1992; BOE, 1990; ESTRADA, 1986; HARA y col., 1994 |
| | Cromatografía de gases | MACCARTHY y col., 1991; TANAKA y col., 1982 |
| | Espectrofluorimétrico | MOTOMIZU y col., 1987 |
| | Voltamétrico | BARSOTTI y col., 1982; MACCARTHY y col., 1991; MACCARTHY y col., 1995 |
| Nitritos | Espectrofotométrico UV-VIS | APHA, 1992; BOE, 1990; MACCARTHY y col., 1991; MACCARTHY y col., 1995 |
| | HPLC-UV | ISKANDARANI y PLETRZYK, 1982; KOK y col., 1983; MACCARTHY y col., 1991; MACCARTHY y col., 1995 |
| | HPLC-fluorimétrico | MACCARTHY y col., 1995 |
| | Cromatografía iónica | APHA, 1992; MACCARTHY y col., 1991; MACCARTHY y col., 1995 |
| | Cromatografía de gases | FUNAZO y col., 1980; MACCARTHY y col., 1995; TANAKA y col., 1980 |
| | Espectrofluorimétrico | DAMIANI y BURINI, 1986; MACCARTHY y col., 1991 |
| | Voltamétrico | BARSOTTI y col., 1982; MACCARTHY y col., 1991; MACCARTHY y col., 1995; VAN DEN BERG y LI, 1988 |

Cuadro n° 10b: Métodos analíticos utilizados en la determinación de parámetros de contaminación.

| Parámetro | Método analítico | Referencia |
|--------------|---|--|
| Oxidabilidad | Cromatometría | BAUMAN, 1974; ESTRADA, 1986 |
| | Manganimetría | APHA, 1992; BOE, 1990; ESTRADA, 1986; MACCARTHY y col., 1995 |
| | Espectrofotométrico | MACCARTHY y col., 1995 |
| Amoníaco | Espectrofotométrico UV-VIS | APHA, 1992; BOE, 1990; ESTRADA, 1986; MACCARTHY y col., 1991; MACCARTHY y col., 1995 |
| | HPLC-UV | MACCARTHY y col., 1991; MACCARTHY y col., 1995 |
| | Potenciométrico con electrodos selectivos | APHA, 1992; ESTRADA, 1986; MACCARTHY y col., 1991; MACCARTHY y col., 1993 |
| | Voltamétrico | MACCARTHY y col., 1991; MACCARTHY y col., 1995 |
| | Espectrofluorimétrico | MACCARTHY y col., 1995 |
| | Cromatografía de gases | MACCARTHY y col., 1995 |
| | FIA con detección quimioluminiscente | HU y col., 1993; MACCARTHY y col., 1995 |
| | FIA acoplado a electrodos selectivos | MACCARTHY y col., 1995 |
| | FIA con detección fluorimétrica | MACCARTHY y col., 1993 |

2.3. METALES PESADOS OBJETO DE ESTUDIO.

Los metales pesados estudiados han sido cadmio, cobalto, cromo, cobre, hierro, manganeso, níquel, plomo y cinc. Se han elegido estos metales, porque "a priori" son los que se encontrarán en mayor concentración, debido a la geología del terreno (minerales de cobre, hierro, manganeso, plomo y cinc), o bien, a los vertidos de origen agrícola, urbano o industrial (cadmio, cobalto, cromo, níquel, plomo), y, por ello, son los que podrán repercutir más gravemente en la salud poblacional, dado el uso a que se destinan las aguas.

2.3.1. Los metales pesados en los ecosistemas acuáticos.

Los metales pesados estudiados se consideran como constituyentes secundarios (el hierro) o menores (el resto), ya que se encuentran en las aguas, generalmente, en cantidades muy pequeñas ($< 1\text{mg/L}$), como se puede observar en el cuadro nº 8 (DAVIS Y DE WUEST, 1971).

El origen de estos metales en las aguas es variado: puede ser natural, debido a la disolución de rocas, suelo y sedimentos, o artificial, debido a vertidos residuales de origen urbano, agrícola o industrial. Estos vertidos pueden ser directos o indirectos, debido a infiltraciones del terreno, a lixiviados de lluvia o a aguas de escorrentía (CATALAN y CATALAN, 1987).

Los metales, una vez en el agua, pueden encontrarse en forma de solución verdadera o en forma insoluble. En el primer caso, *disueltos*, pueden estar en forma de iones o sales; estas últimas bajo forma molecular o iónica, como iones simples, complejos o hidratados, pares de iones, etc.. En el segundo caso, *insolubles*, pueden estar como materia en suspensión, adsorbidos por otras partículas orgánicas o inorgánicas que se encuentran en suspensión o incorporadas a la biomasa, o como precipitados (CATALAN y CATALAN, 1987) (cuadro n° 11).

Cuadro n° 11: Estados de los metales presentes en un agua natural (CATALAN y CATALAN, 1987).

| | | | |
|------------|--|------------------------|-----------|
| Solubles | Libre | | |
| | Complejo | Mineral | Catiónico |
| | | | Aniónico |
| | | | Neutro |
| | | Orgánico (ác. húmicos) | |
| Insolubles | Partículas de diferentes granulometrías | | |
| | Absorbida o adsorbida incorporada a la biomasa | | |
| | Precipitado | | |

La concentración de los metales traza en un agua natural viene regulada por la solubilidad de las sales que puedan formar. Pero el conocimiento de esta solubilidad no es fácil, ya que en el agua no se realiza un único proceso químico cada vez, sino que son varios los que se producen simultáneamente. Por ello, existe

una serie de factores que regulan su presencia en el agua. Algunos de estos factores son: su salinidad, efecto del ion común, fenómenos de coprecipitación, forma cristalográfica del precipitado, concentración de anhídrido carbónico, pH, concentración de oxígeno disuelto, potencial de óxido-reducción y la materia orgánica (CATALAN y CATALAN, 1987). Por ejemplo, la solubilidad de los metales traza se ve favorecida por la disminución del pH (principalmente hierro y manganeso) y un aumento del oxígeno disuelto y de la temperatura.

En cuanto a los metales que se encuentran adsorbidos en la superficie de partículas o especies coloidales, minerales u orgánicas, esta adsorción se debe a que la mayoría de estas partículas o coloides están cargadas negativamente y atraen a su superficie a los metales cargados positivamente. Este proceso depende de la concentración de metales adsorbidos y de la superficie del adsorbente.

A veces se realiza un cambio de un metal que está en solución por otro que está absorbido. Este fenómeno se denomina cambio iónico.

El conjunto de todos estos fenómenos influye en la bioacumulación y bioconcentración de los metales traza. La formación de complejos con ligandos orgánicos e inorgánicos influye también en la concentración, transporte, solubilidad, adsorción y absorción por los seres vivos.

En la actualidad existe un gran interés científico por desentrañar las características y acciones de los metales presentes en las aguas sobre los sistemas biológicos. Para valorar esta acción se debe tener en cuenta que la toxicidad de los microconstituyentes depende del estado en el que se encuentra el metal (disuelto o en suspensión), estado de oxidación, si está en forma iónica o acomplexado, etc.. Todos estos factores influyen sobre la disponibilidad y facilidad de captación por los organismos acuáticos. Las bacterias, plantas y animales microscópicos pueden influir, a su vez, en la concentración y estado de oxidación de los metales, alterando su ciclo (CATALAN y CATALAN, 1987). En la figura nº V se muestra el ciclo de los metales pesados.

A continuación examinaremos el origen de los metales pesados estudiados y el estado en que se encuentran en el agua.

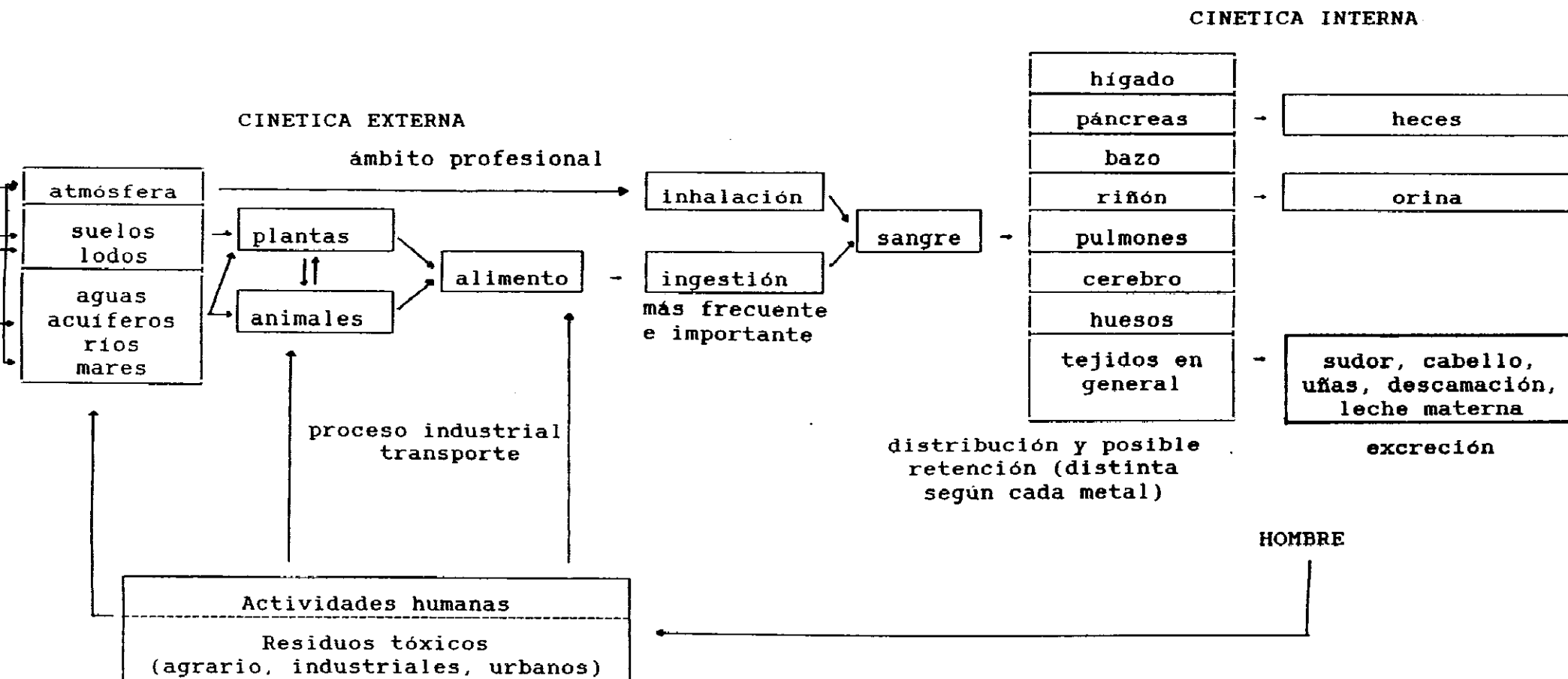


Figura V: Ciclo de los metales pesados (IUCA, 1984).

2.3.1.1. Cadmio.

El cadmio se encuentra situado en el lugar número 64 por orden de abundancia de los elementos de la corteza terrestre (TAYLOR, 1964). En la naturaleza no se encuentra en estado nativo. Se conocen dos minerales únicamente: la greenockita (CdS) y la otavita (CdCO_3). Dichos minerales se localizan normalmente junto a mineralizaciones mayoritariamente de cinc (blenda), plomo (galena) y cobre (BURRIEL y col., 1989; HURLBUT y KLEIN, 1988; QUER-BROSSA, 1983; REEDER y col., 1979; REILLY, 1991; THORNTON, 1986).

El cadmio llega al agua bien por fenómenos naturales de lavado y erosión, bien por fenómenos artificiales (fundiciones metálicas, minas, industrias relacionadas con manufactura de aleación, pinturas, baterías y plásticos, utilización de abonos y/o pesticidas en agricultura, y combustión de carburantes) (REEDER y col., 1979; REILLY, 1991).

HUCKABEE y BLAYLOCK (1974) llevaron a cabo un experimento para estudiar el transporte de cadmio desde el ecosistema terrestre hasta el acuático. En dicho estudio mostraron que un 94-96% permanecía en el suelo y la fracción que llegó al agua se acumuló más rápidamente en los sedimentos que en los seres vivos.

En los ecosistemas acuáticos, el cadmio puede encontrarse de diferentes maneras (ADRIANO, 1986; BURRIEL y col., 1989; REILLY, 1991):

- En solución: Se encuentra como Cd^{2+} a pH ácido, iones hidratados (CdOH^+ , $\text{Cd}_2\text{OH}^{3+}$ y HCdO_2^-) a pH neutro o ligeramente básico y siempre mostrando unas concentraciones relativamente bajas o formando complejos con grupos amonio y cianuro [$\text{Cd}(\text{NH}_3)^{2+}$, $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$] o sales (cloruro, nitrato y sulfato).

- En suspensión o en sedimentos: Se encuentra precipitado como $\text{Cd}(\text{OH})_2$ a $\text{pH} \geq 8$, óxido o sales (sulfuro, carbonato, arseniato, fosfato, oxalato o ferrocianuro), o bien, adsorbido a la materia orgánica u otras partículas.

El pH y el potencial redox son los dos principales factores que controlan el estado en que se encuentra el cadmio en el agua (ADRIANO, 1986).

2.3.1.2. Cobalto.

El cobalto es un elemento relativamente raro; la corteza terrestre lo contiene entre un 0'001 y un 0'0025%. No existe en la naturaleza en estado nativo y sí en sus estados de oxidación (II) y (III). Se extrae de distintos minerales en los que siempre va acompañado del níquel. Sus principales minerales son: esmaltita (CoAs_2), skutterudita [$(\text{Ni}, \text{Co})\text{As}_{3-x}$], linneita (Co_3S_4), cobaltita [$(\text{Co}, \text{Fe})\text{AsS}$] y eritrina [$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$]. Aparece como compuesto secundario en minerales de níquel, manganeso, bismuto, hierro y cobre (BARUTHIO, 1991a; BURRIEL y col., 1989; HURLBUT y KLEIN, 1988).

El cobalto aparece en las aguas mayoritariamente debido a vertidos industriales (metalurgia, pinturas, etc.) y agrícolas (agentes fertilizantes).

En los ecosistemas acuáticos puede presentarse bajo distintas formas en función del pH, potencial redox y oxígeno disuelto presentes en el medio (BURRIEL y col., 1989).

- En solución: A pH ácido se encuentran los iones Co^{2+} y en muy pequeña concentración CoOH^+ y Co(OH)_2 . A pH superior, en torno a 7'5, aparece en solución otra especie iónica, HCoO_2^- , en una concentración también muy pequeña. Además, puede encontrarse en forma de sales solubles, como nitrato, acetato, sulfato, clorato y haluro).

- En suspensión o en sedimentos: Aparece como precipitado de Co(OH)_2 a $\text{pH} \approx 7'5$ y de Co(OH)_3 a pH muy alcalino. También puede aparecer como sales insolubles (sulfuro, carbonato, fosfato, ferro y ferricianuro) y como complejos de índice de coordinación 4 ó 6 con diversidad de compuestos (cloruro, cianuro, tiocianato, agua, amoníaco y compuestos orgánicos).

2.3.1.3. Cromo.

El cromo es bastante abundante en la corteza terrestre, encontrándose situado en el lugar vigésimo primero en la lista por orden de abundancia de todos los elementos (TAYLOR, 1964). En

la naturaleza no se halla libre; sus estados de oxidación más estables son (II), (III) y (VI), siendo los dos últimos los más importantes. Los principales minerales de los que se extrae son la cromita (FeCr_2O_4) y la crocoíta (PbCrO_4). Aparece como impureza en un elevado número de silicatos (micas, piroxenos y anfíboles mayoritariamente) en los que Cr^{3+} sustituye al Fe^{3+} o Al^{3+} en la estructura. Entra de esta forma en la composición de rocas ultrabásicas, peridotitas y serpentinas (BURRIEL y col., 1989; HURLBUT y KLEIN, 1988).

El cromo puede llegar a las aguas por fenómenos erosivos naturales o bien por vertidos de origen industrial (metalurgia, materiales refractarios, industria química, etc.) y de origen agrícola (fungicidas) (HAGUENOER y FURON, 1982; STOKINGER, 1981).

El cromo en los ecosistemas acuáticos puede encontrarse en los estados de oxidación (III) y (VI) y, muy raramente, en estado (II); para encontrarse en este último estado ha de acomplejarse con iones acetato, cianuro o tiocianato.

El cromo (III) en el agua no existe como Cr^{3+} libre sino que forma complejos simples con el agua $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ o mixtos $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ o $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$. A pH ácido coexisten estos complejos con los iones CrOH^{2+} y $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$. Estas formas iónicas precipitan a pH ≈ 5 bajo la forma $[\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}]$ (BURRIEL y col., 1989). Es poco probable que el cromo (III) exista en forma disuelta en las aguas dada su gran tendencia a formar complejos estables, tanto con especies inorgánicas como con las orgánicas,

y siendo poco soluble en el intervalo de pH cubierto por las aguas naturales (BURRIEL y col., 1989; TAYLOR y col., 1979a).

El cromo (VI) es de naturaleza aniónica y no es propenso a sedimentar, sino que tiene tendencia a reaccionar fuertemente con sustancias oxidables y moléculas orgánicas normalmente formando cromo (III). Si el agua contiene poca materia orgánica y elevado oxígeno disuelto, puede permanecer disuelto por largos periodos de tiempo (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). A valores de pH \approx 6 se encuentran las formas iónicas HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (BURRIEL y col., 1989; TAYLOR y col., 1979a).

2.3.1.4. Cobre.

Se encuentra situado en el lugar vigésimo quinto por orden de abundancia de los elementos presentes en la corteza terrestre, sobre todo en rocas ígneas, basaltos y esquistos (TAYLOR, 1964). En la naturaleza se encuentra como cobre nativo, Cu(I) y Cu(II). Tiene tendencia a concentrarse en los óxidos de manganeso sedimentarios y en fracciones de minerales de arcilla, ricas en materia orgánica. Los minerales más abundantes de cobre son calcopirita (CuFeS_2), calcocita (Cu_2S), azurita [$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$], malaquita [$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$], cuprita (Cu_2O) y tetraedrita (CuO) (BURRIEL y col., 1989; CATALAN, 1981).

NRIAGU (1979), estimó las emisiones mundiales anuales de cobre a la atmósfera, siendo de 18.500 toneladas de origen

natural (polvo transportado por el viento, partículas de origen volcánico, exudados de vegetales) y 56.300 toneladas por causa antropogénica (derivado de su uso industrial, agrícola y farmacéutico). El 83% de las emisiones de este metal a la atmósfera se deposita posteriormente en las zonas continentales y el resto en los océanos.

En los ecosistemas acuáticos, el cobre puede encontrarse de diferentes formas (BURRIEL y col., 1989; DEMAYO y TAYLOR, 1979):

- En solución, pudiendo encontrarse en forma iónica (Cu^{2+} ó CuOH^+) o en forma de complejos (carbonato, cianuro, aminoácidos, polipéptidos y sustancias húmicas).

- En suspensión, pudiendo aparecer como precipitado ($\text{Cu}(\text{OH})_2$, complejos, sulfuros y fosfatos), o adsorbidos sobre otras partículas.

- En sedimentos profundos, pudiendo aparecer precipitado o adsorbido sobre otras materias.

2.3.1.5. Hierro.

El hierro ocupa el cuarto lugar por orden de importancia en la corteza terrestre tras el oxígeno, silicio y aluminio. La abundancia y extensión de los compuestos de hierro en la naturaleza justifica que la mayoría de los productos naturales,

aunque no sean minerales de hierro, se encuentren impurificados por compuestos de este metal (BURRIEL y col., 1989; DAVIS y DE WIEST, 1971). En la naturaleza no es frecuente que exista en forma libre y sí como Fe(II) y Fe(III). Los minerales más importantes son hematites roja (Fe_2O_3), limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), magnetita (Fe_3O_4), siderita (FeCO_3) y pirita (FeS) (BURRIEL y col., 1989; CATALAN, 1981).

Al igual que el cobre, el hierro puede llegar a las aguas por causa natural o artificial (uso industrial, agrícola o farmacéutico) (HAGUENOER y FURON, 1982; STOKINGER, 1981).

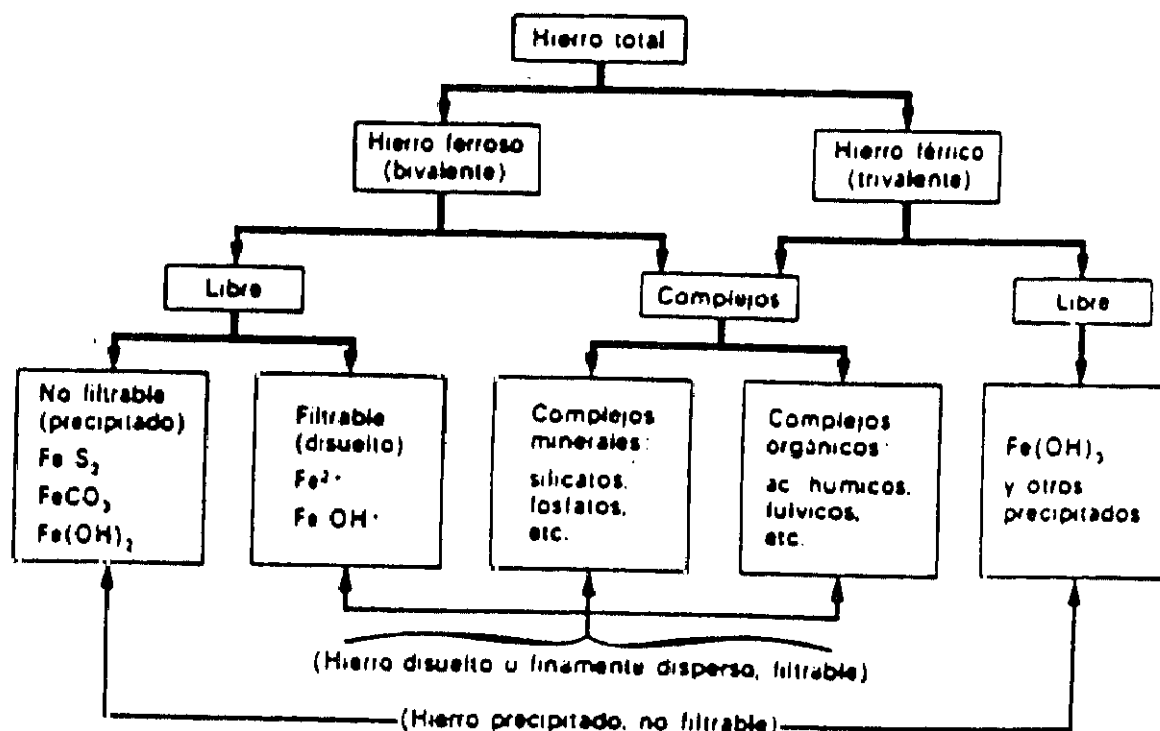
En los ecosistemas acuáticos puede encontrarse en diferentes estados (BURRIEL y col., 1989; CATALAN, 1981; DEGREMONT, 1979):

- En solución como Fe^{2+} , iones hidratados [FeOH^+ a $\text{Fe}(\text{OH})_3$], bicarbonato ferroso [$\text{Fe}(\text{CO}_3\text{H})_2$], o bien como complejos minerales de Fe^{2+} o Fe^{3+} (silicatos, fosfatos, polifosfatos, sulfatos, cianatos, etc.) u orgánicos (complejos propiamente dichos, quelatos, péptidos, o especialmente con ácidos húmicos, fúlvicos o tánicos).

- En suspensión o en sedimentos aparece principalmente en estado de Fe^{3+} , ya que los compuestos anteriores en contacto con el oxígeno disuelto y a pH mayor de 7'5 precipitan instantáneamente como hidróxido férrico [$\text{Fe}(\text{OH})_3$]. El hidróxido ferroso [$\text{Fe}(\text{OH})_2$] también precipita a pH superior a 8.

En la figura n° VI se resumen los distintos estados del hierro en el agua, según DEGREMONT (1979).

Figura n° VI: Estados del hierro en el agua (DEGREMONT, 1979).



La forma en que se encuentra el hierro en el agua depende, ante todo, del pH y del potencial de óxido-reducción (CATALAN, 1981; DAVIS y DE WIEST, 1971; DEGREMONT, 1979).

2.3.1.6. Manganeso.

El manganeso está ampliamente distribuido en la naturaleza (duodécimo elemento más abundante), sobre todo en las rocas metamórficas, sedimentarias e ígneas. Se encuentra fuertemente asociado al hierro en el medio ambiente, ya que tienen un comportamiento químico semejante (ADRIANO, 1986; BURRIEL y col., 1989). Además, su tamaño iónico es semejante al del magnesio y calcio, por lo que junto con el hierro se intercambian entre sí en la estructura de los silicatos. Esto explica su amplia distribución en la naturaleza.

En estado libre, no se encuentra en la naturaleza; sus estados de oxidación más estables son (II), (IV), (VI) y (VII). En las rocas ígneas se encuentra normalmente como Mn(II), en los silicatos. Sus principales minerales son pirolusita (MnO_2), braunita (Mn_2O_3), hausmanita (Mn_3O_4), rodocrosita (MnCO_3) y alabandina (MnS) (ADRIANO, 1986; BURRIEL y col., 1989; CATALAN, 1981).

El manganeso llega al agua, como en los casos anteriores, por causas naturales o artificiales (industrial, agrícola).

En los ecosistemas acuáticos, el manganeso presenta un comportamiento idéntico al expuesto en el caso del hierro (CATALAN, 1981; DEGREMONT, 1979). El manganeso puede estar en solución (normalmente como Mn^{2+} ; a pH alcalino aparecen MnO_4^{2-} y MnO_4^-) y en suspensión o en sedimentos (a pH neutro y débilmente

alcalino aparece precipitado como MnO_2). También puede presentarse disuelto o en suspensión como bicarbonato, complejo orgánico y/o mineral.

2.3.1.7. Níquel.

El níquel ocupa el vigésimo tercer lugar en la lista de elementos por orden de abundancia en la corteza terrestre, con una concentración aproximadamente de 80 mg/kg (TAYLOR, 1964). En la naturaleza puede encontrarse en estado nativo en combinación con hierro (meteoritos), pero su estado de oxidación más frecuente es el (II), ya que los estados (III) y (IV) sólo existen bajo determinadas condiciones y en solución acuosa son inestables transformándose en níquel (II) (ADRIANO, 1986; BURRIEL y col., 1989; REILLY, 1991; TAYLOR y col., 1979b). Los minerales más importantes de níquel son: pirrotita o piritita magnética $[(\text{Ni}, \text{Fe})\text{S}_2]$, niquelina (NiAs) , anabergita $[\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}]$, garnierita $[(\text{Ni}, (\text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$, gersdorffita (NiAsS) , cloantita, skutterudita y esmaltina $[(\text{Ni}, \text{Co})\text{As}_{3-x}]$. Todos estos minerales aparecen en los filones junto a minerales de cobalto y plata (BURRIEL y col, 1989; HURLBUT y KLEIN, 1988; REILLY, 1991).

El níquel alcanza el medio ambiente principalmente por dos rutas: meteorización de minerales y rocas, y como resultado de las actividades antropogénicas (siderurgia, industria química, pinturas, peleterías, etc.). Además, puede llegar por la

escorrentía superficial de aguas urbanas y aguas residuales urbanas (REILLY, 1991; TAYLOR y col., 1979b).

En los ecosistemas acuáticos el níquel se puede encontrar en solución, representado el 2-3% del níquel total, como ion libre (Ni^{2+}) o como complejo inorgánico u orgánico, o bien, en suspensión o en sedimentos como precipitado [$\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiOH^+] o adsorbido a materia en suspensión y/o a materia orgánica (BURRIEL y col., 1989; GIBBS, 1973).

El que el níquel se halle mayoritariamente en suspensión o en sedimentos es debido a su facilidad para formar complejos estables con muchos ligandos orgánicos; sin embargo, los complejos con ligandos inorgánicos son menos frecuentes. En sedimentos profundos, donde el oxígeno disuelto es escaso, la solubilidad del níquel viene controlada por el ion sulfuro (RICHTER y THEIS, 1980).

2.3.1.8. Plomo.

El plomo se encuentra situado en el lugar trigésimo sexto por orden de abundancia de los elementos de la corteza terrestre, principalmente en rocas ígneas (TAYLOR, 1964). No se encuentra en estado nativo en la naturaleza. Existen más de 200 minerales de plomo. Sus principales menas son la galena (PbS), cerusita (PbCO_3) y anglesita (PbSO_4). Otros minerales secundarios son la piromorfita [$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$], vanaditina [$\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$], mimetita

[$\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2\text{Cl}$], crocoíta (PbCrO_4), wulfenita (PbMoO_4) y stolzita (PbWO_4). En los yacimientos se encuentra asociado a minerales de hierro, cinc, cadmio y plata (ADRIANO, 1986; BURRIEL y col., 1989; HURLBUT y KLEIN, 1988; REILLY, 1991).

El origen del plomo en las aguas naturales es debido a contaminación de origen minero, industrial (baterías, industria química, de alimentación, cerámicas, aditivos de combustible, etc.) o agrícola (insecticidas y fungicidas) (CATALAN, 1981; REILLY, 1991).

En los ecosistemas acuáticos tiende a formar complejos con ligandos orgánicos (ácidos húmicos) de tipo soluble, coloidal o particulado. Cuando no se acompleja, puede encontrarse en solución (PbOH^+ , PbCl^+) o en suspensión o en sedimentos [PbO_2 , Pb_3O_4 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$]. En presencia de aniones puede formar sales de baja solubilidad, como sulfuro, carbonato, fosfato, sulfato, etc.. Los haluros (yoduro, cloruro) forman sales bastante solubles en agua (BURRIEL y col., 1989).

En las aguas con un intervalo de pH situado entre 5 y 7, y en las que exista arcilla en suspensión, los iones metálicos precipitan y son adsorbidos por esas partículas. HUTCHINSON y FICHKO (1974) indicaron que existe una correlación positiva entre el plomo presente en los lodos y la proporción de arcillas y materia orgánica de los mismos.

2.3.1.9. Cinc.

El cinc es un elemento que está profusamente repartido en la corteza terrestre (vigésimocuarto por orden de abundancia) (TAYLOR, 1964). Se encuentra en la naturaleza libre y como Zn(II) mayoritariamente. Sus principales minerales son esfalerita o blenda (ZnS), smithsonita (ZnCO_3) y calamina ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). La blenda contiene también cantidades importantes de hierro, cadmio y manganeso (BURRIEL y col., 1989; CATALAN, 1981; HAGUENOER y FURON, 1982; STOKINGER, 1981).

Las emisiones de cinc de origen natural fueron estimadas en 768×10^6 kg anuales, de los cuales 725×10^6 kg se deben a la meteorización, mientras que las de origen antropogénico (industrial, agrícola, farmacéutico) lo han sido en 414×10^6 kg anuales. Se calculó que 370 toneladas/año alcanzaban los mares a través de los ríos. El 70% se depositaba en los sedimentos. Se debe tener en cuenta el agua de escorrentía superficial de las ciudades, ya que representa un foco importante de contaminación de cinc (TAYLOR y DEMAYO, 1979).

En los ecosistemas acuáticos, el cinc puede presentar diferentes formas:

- Soluble, como Zn^{2+} y ZnOH^+ , como complejo con compuestos orgánicos (cisteína).

- En suspensión o en sedimentos aparece como precipitado [$\text{Zn}(\text{OH})_2$, a pH superior a 7'5; ZnCO_3 , y otras sales] o adsorbido u ocluido en coloides inorgánicos (arcillas) u orgánicos (ácidos húmicos).

Su distribución en cada fracción depende principalmente del pH, presencia de otros iones metálicos, existencia y concentración de compuestos orgánicos e inorgánicos, etc. (BURRIEL y col., 1989; TAYLOR y DEMAYO, 1979).

2.3.2. Importancia de los metales pesados en el ser vivo.

Los nueve metales pesados estudiados son considerados como elementos traza esenciales, tanto para el hombre como para los animales (FAVIER, 1991; NIELSEN, 1990; SCHRAUZER, 1980). Según FAVIER (1991), *hierro, cobre, cinc y cromo* son **elementos esenciales propiamente dichos**, *manganeso, níquel y cobalto* son **elementos esenciales con débil riesgo de carencia**, y *cadmio y plomo* son **elementos ultratrazas experimentalmente esenciales**, en los que el riesgo de carencia en el hombre es nulo, ya que los aportes cotidianos superan con creces sus necesidades.

Se encuentran en el organismo en muy pequeña concentración (inferior al 1% del peso total), pero no por ello dejan de desempeñar funciones importantes, ya que como afirman FEINENDEGEN y KASPAREK (1980), no existe una relación directa entre su concentración en el organismo vivo y su importancia vital.

Su bajo contenido los hace candidatos idóneos para ser utilizados como mensajeros y servir a la célula como indicadores del estado del medio exterior. Así pues, entre las funciones básicas de los elementos esenciales, se hallan el ser cofactores enzimáticos (metaloenzimas o enzimas con activación metálica), o bien, indicadores hormonales (receptor hormonal, estructural o intervenir en la síntesis hormonal), formar parte de estructuras y participar en la defensa del organismo.

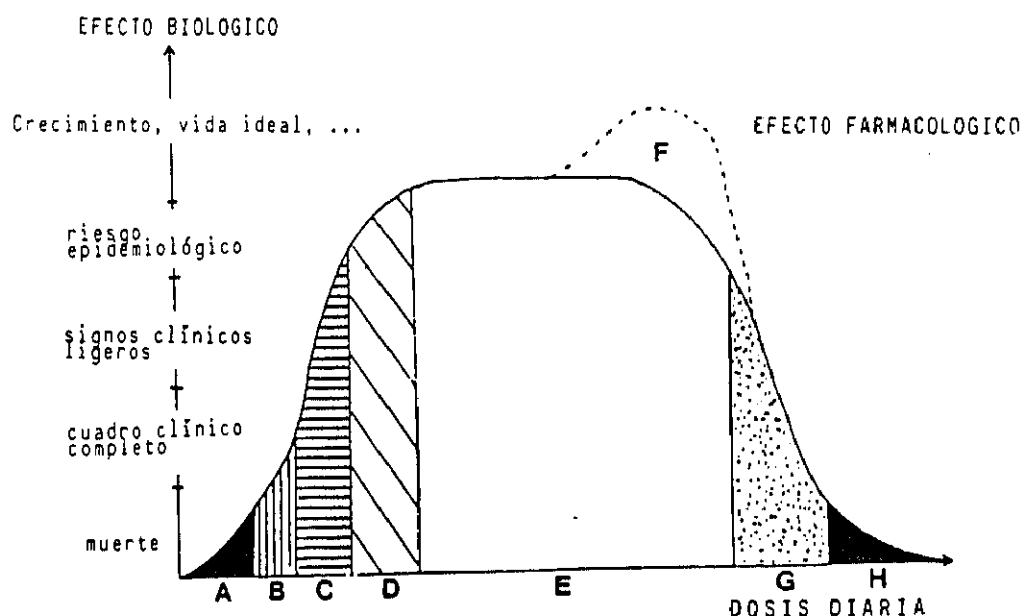
Según COTZIAS (1967) un elemento esencial es aquel que se ajusta a las siguientes condiciones:

- * Estar presente en los tejidos vivos en una concentración relativamente constante.
- * Provocar, por su disminución en el organismo, anomalías estructurales y/o fisiológicas, las cuales son más o menos parecidas en las distintas especies.
- * Prevenir o curar estas anomalías por medio únicamente de la administración de dicho elemento.

Otra característica importante de los elementos esenciales es que, si se absorben en cantidades elevadas, pueden provocar efectos tóxicos importantes. Así, LIEBSCHER y SMITH (1968) propusieron una representación esquemática de la dependencia de una función biológica en relación con la concentración del elemento traza involucrado en la misma. Observaron que seguía una curva de distribución normal. Este tipo de curva se ha ido modificando posteriormente (BATLEY, 1990; FAVIER, 1991; FRIEDEN, 1984).

En la figura n° VII se muestra el efecto de un elemento esencial según la dosis administrada.

Figura n° VII: Curva dosis-efecto de un elemento esencial (FAVIER, 1991).



A - Aporte casi nulo
 C - Moderadamente deficitario (subcarencia)
 E - Ideal
 G - Ligeramente tóxico (toxicidad crónica)

B - Fuertemente deficitario (carencia)
 D - Débilmente deficitario
 F - Efecto farmacológico
 H - Fuertemente tóxico o letal (toxicidad aguda)

La parte ascendente de la curva viene seguida de una meseta en la que se mantiene la función en un intervalo óptimo mediante regulación homeostática. Cuando se sobrepasa un cierto nivel de concentración, el sistema no posee suficiente capacidad reguladora y la curva pasa a la zona descendente.

Las zonas A y B de la curva se corresponden con una carencia severa del elemento, desarrollándose el cuadro completo de la

enfermedad carencial. Esta se produce cuando el aporte mineral es nulo o débil, o bien, existe en el individuo un problema de utilización. La **zona C** de la curva se corresponde con una subcarencia o déficit moderado. En este caso el contenido más elevado del elemento en los tejidos permite el mantenimiento de ciertas funciones biológicas siendo compatible la subcarencia con la vida (a diferencia de la carencia severa que, de no ser tratada, desemboca con suma frecuencia en la muerte). Si el déficit continúa, aparecen perturbaciones en la constitución de ciertos tejidos. Así, pues, aparecen afectados el crecimiento, el desarrollo intelectual y los mecanismos de defensa de la inmunidad. La **zona D** se corresponde con un déficit débil. Puede manifestarse sin ningún signo visible, o bien, con algún signo aislado, como por ejemplo: una perturbación de la inmunidad. De esta manera, debilitando los mecanismos de defensa, se contribuye de forma silenciosa a la aparición de enfermedades degenerativas.

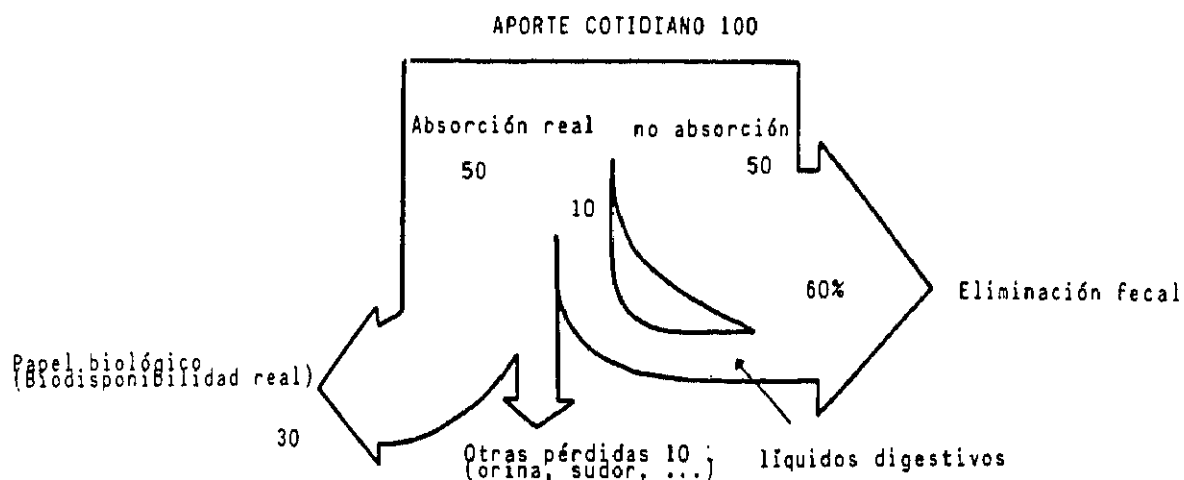
Cada elemento presenta un intervalo de seguridad y exposición adecuado, concentraciones tisulares permitidas y funciones a niveles óptimos.

La biodisponibilidad de un elemento es la proporción del aporte alimentario que es capaz, después de ser absorbido, de desempeñar su función biológica (SOUTHGATE y col., 1989).

La biodisponibilidad depende de factores intrínsecos ligados a la forma química del elemento, de factores extrínsecos (los

otros componentes de la dieta) y de factores ligados al individuo (figura VIII).

Figura n° VIII: Transformación de un elemento en el organismo (FAVIER, 1991)



- La forma química del elemento - Para todos los elementos que no están fuertemente unidos a una molécula alimenticia, ya sea porque no son acomplexados o porque se acomplexan débilmente (Zn, Cu, Mn), el paso al medio gástrico con un pH muy bajo entraña una disociación de los complejos. Los metales se acomplexan nuevamente en el duodeno con moléculas exógenas o endógenas, que presentan una mayor afinidad por ellos. Sin embargo, el hierro de la hemoglobina y mioglobina resiste este paso por el estómago y, además, posee un mecanismo de absorción intestinal particular, el cual le proporciona una biodisponibilidad muy elevada.

- El contenido de la dieta - Los alimentos pueden contener compuestos que favorezcan o impidan la absorción de un oligoelemento. Entre los alimentos que tienen efecto inhibidor se encuentran la soja y el salvado de cereales, que debido a su contenido elevado en fitatos dificulta la absorción de hierro, cobre y cinc (ERDMAN y FORDYCE, 1989).

- Estado del individuo - Los principales factores que pueden modificar la biodisponibilidad son el nivel de aporte cotidiano (repercute en las reservas del individuo), el embarazo, la edad y patologías que entrañen malabsorción o un aumento de las pérdidas de metales.

2.3.2.1. Cadmio.

Es considerado como uno de los elementos traza más peligroso para el hombre. En los años 60 se produce en Japón la 1ª intoxicación masiva por cadmio ("Itai-Itai") ocasionando numerosas muertes por la ingestión de arroz contaminado (CONCON, 1988; DERACHE, 1990; PFEIFFER y GONTHIER, 1988; REILLY, 1991).

El cadmio se encuentra en la mayoría de los alimentos y en el agua en muy pequeña concentración, siempre y cuando no haya existido contaminación previa. La ingesta diaria de cadmio en adultos oscila entre 10 y 20 $\mu\text{g}/\text{día}$ (0'15 - 1'22 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{día}$) (LOPEZ-ARTIGUEZ y REPETTO, 1995; REILLY, 1991). La ingesta diaria

máxima tolerable es de 0'96 - 1'20 $\mu\text{g/kg}$ (CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION, 1984).

El cadmio puede ser absorbido por inhalación o por ingestión. En el caso de inhalación, dependiendo del tamaño de partícula, entre un 10-50% del gas inhalado se deposita en los alveolos pulmonares. La absorción por ingestión es más importante, ya que puede afectar a todo tipo de ambientes. Su absorción puede verse alterada por la presencia de otros elementos, como cinc, hierro, cobre, cobalto o selenio, ya que compiten por los mecanismos de absorción o distribución (FRIBERG y col., 1979; REILLY, 1991).

Una vez absorbido, el cadmio es transportado a través de la sangre principalmente al hígado, unido a la albúmina, y a los riñones. Otros órganos donde se concentra este metal, aunque en menor cuantía, son el páncreas y las glándulas salivares. La barrera placentaria es efectiva no llegando al feto. En estos órganos, el cadmio induce la síntesis de metalotioneínas (proteínas de bajo peso molecular) uniéndose a ellas (FRIBERG y col., 1979; REILLY, 1991).

La mayor parte del cadmio absorbido es retenido, existiendo una pequeña excreción a través de heces y orina. El tiempo de semivida en el organismo es muy elevado, 40 años (REILLY, 1991).

Esta retención produce graves efectos para la salud, aunque se esté expuesto a muy pequeñas concentraciones, ya que el cadmio

se acumula durante toda la vida, sobre todo en el riñón. Se deposita aquí, porque su principal vía de excreción es la urinaria. Sin embargo, el cadmio al estar unido a metalotioneínas, y ser éstas de bajo peso molecular, es filtrado en el glomérulo y posteriormente reabsorbido en los túbulos. Al ser reabsorbido es fagocitado por los lisosomas renales, que catabolizan la proteína liberando el metal, dañando de esta manera las células renales (FRIBERG y col., 1979; REILLY, 1991; SORIA y col., 1995).

El daño renal se ha calculado que es más probable que aparezca alrededor de los 50 años, cuando la acumulación de cadmio es máxima, ya que entonces se empieza a producir una mayor eliminación de cadmio al no ser tan eficaz la reabsorción tubular (REILLY, 1991).

Los efectos tóxicos del cadmio dependen de la vía de absorción. Se pueden diferenciar casos de toxicidad aguda y crónica (BOUDENE, 1990; CONCON, 1988; DE ZUANE, 1990; FRIBERG y col., 1979; PFEIFFER y GONTHIER, 1988; REILLY, 1991; SORIA y col., 1995):

- **Toxicidad aguda** - ~~En el caso de inhalación,~~ los síntomas aparecen tras 24 horas de finalizar la exposición. Se observa debilidad general, respiración más corta, fiebre, y en casos severos, insuficiencia respiratoria con "shock" y muerte. Estos síntomas son debidos a que el cadmio induce neumonía y edema pulmonar.

En el caso de ingestión de dosis elevadas de cadmio (> 15 mg/L), se observan náuseas, vómitos, calambres abdominales y cefaleas. En casos más graves, se produce diarrea y "shock".

- Toxicidad crónica - En el caso de inhalación, se produce enfisema pulmonar y enfermedad renal tubular con proteinuria. Otros síntomas que les acompañan son anemia, problemas hepáticos y alteración del metabolismo óseo mineral.

En el caso de ingestión, se producen efectos tóxicos a varios niveles, siendo los más característicos los hallados en riñón y huesos. El daño renal afecta a la reabsorción de los túbulos proximales, observándose un aumento en la eliminación de proteínas de bajo peso molecular, aminoácidos, glucosa y fosfatos. La pérdida de fosfatos junto con la alteración producida del metabolismo del calcio provocan la reabsorción de éstos desde los huesos ocasionando una descalcificación de los mismos (osteomalacia). Como consecuencia de ello se produce una aceleración de la osteoporosis.

El "Itai-Itai" es la combinación del daño renal y la osteomalacia que se ve agravada con una ingesta deficitaria de calcio. Esta enfermedad se caracteriza inicialmente por dolores de espalda y piernas, posteriormente se produce un aumento de los dolores, sobre todo en huesos largos y costillas; finalmente ligeros golpes provocan fracturas óseas.

Otros efectos tóxicos observados son anemia, hipertensión (el cadmio se deposita en las arterias aumentando la presión sanguínea provocando una arterioesclerosis prematura) y daño hepático (alteración de ciertas enzimas debido a que el cadmio puede sustituir al cinc y al cobre).

La exposición continuada a cadmio puede ocasionar aumento del riesgo a padecer determinados tipos de cáncer (próstata, tracto respiratorio) y de provocar efectos teratogénicos.

2.3.2.2. Cobalto.

Este metal es un elemento esencial para los rumiantes. Estos animales en su estómago poseen una flora capaz de sintetizar la cobalamina o vitamina B₁₂ (forma fisiológicamente activa del cobalto). Sin embargo, el hombre y otras especies monogástricas necesitan ingerir el cobalto como cobalamina, ya que carecen de esa flora intestinal. La vitamina B₁₂ se encuentra en los alimentos de origen animal: vísceras, carne, pescado y productos lácteos (BARUTHIO, 1991a).

Un hombre adulto de 70 kg contiene una media de 1'1 mg de cobalto, de los cuales el 85% se encuentra ligado a la vitamina B₁₂. Según el INSTITUTO DE NUTRICION (1991), la ingesta diaria recomendada de vitamina B₁₂ es de 2 µg, correspondiente a 0'087 µg de Co/día, en el caso de niños y adultos.

El cobalto es absorbido por los enterocitos de la mucosa gastrointestinal y, posteriormente, se transfiere alrededor del 50% al organismo. El cobalto sigue el mismo mecanismo de absorción que el hierro, siendo, de este modo, antagonistas competitivos. Sin embargo, la cianocobalamina se absorbe en el intestino unida a un factor intrínseco, que es una glicoproteína secretada por ciertas células de la pared del estómago; no viéndose afectada su absorción por los otros componentes de la dieta (HAGUENOER y FURON, 1982).

Una vez absorbido el cobalto, se distribuye por todo el organismo, concentrándose mayoritariamente en riñón e hígado. El cobalto se elimina principalmente por vía urinaria. Alrededor del 90% absorbido se excreta en unos pocos días, mientras que el 10% restante tiene una vida media de 2 años (BARUTHIO, 1991a; HAGUENOER y FURON, 1982).

El cobalto, como ya se mencionó anteriormente, para ser fisiológicamente activo ha de unirse a una estructura tetrapirrólica, el núcleo de corrina. A este núcleo se une el cobalto por los 4 nitrógenos de los pirroles. Esta estructura se denomina cobalamina. Existen distintas cobalaminas en función del radical que se una: cianuro, hidroxilo, metilo o 5 - desoxiadenosilo. Estas cobalaminas desempeñan diferentes funciones en el organismo (BARUTHIO, 1991a):

- 5 - desoxiadenosil cobalamina - Es coenzima de la metil malonil mutasa, que cataliza la conversión del metil malonil

coenzima A en succinil coenzima A necesario para el metabolismo de los ácidos grasos de número impar de átomos de carbono.

- **Metil cobalamina** - Interviene en la transformación de la homocisteína en metionina, necesaria para la síntesis de bases pirimídicas y, por tanto, de ácidos nucleicos.

- Coenzima de reductasas que catalizan la transformación de ribonucleótidos en desoxirribonucleótidos necesarios para la síntesis del ADN.

- Protege el sistema nervioso de la acción tóxica de los iones cianuro al fijarlos en su estructura y dar lugar a la cianocobalamina.

- Interviene en el metabolismo lipídico, al favorecer la reducción de puentes disulfuro por mediación del coenzima A, y en la síntesis de proteínas, al participar en la síntesis de aminoácidos.

- Participa en el metabolismo de colina y creatinina; ésta última bajo la forma de creatinina fosfato constituye una importante reserva energética.

Parece ser que la 5 - desoxiadenosil y la metil cobalaminas son los dos coenzimas activos, mientras que la ciano y la hidroxí cobalaminas son especies transitorias.

No existen casos descritos de enfermedades carenciales debidas a la no ingestión de cobalto ni en rumiantes, ni en otros animales, ni en el hombre. Sin embargo, sí está descrita la enfermedad carencial causada por la falta de vitamina B₁₂, **anemia megaloblástica**, caracterizada por problemas anémicos, digestivos y neurológicos. Se produce esta carencia, porque el estómago es incapaz de secretar el factor intrínseco necesario para absorber la vitamina B₁₂ (BARUTHIO, 1991a).

La toxicidad del cobalto es débil. No existen casos descritos de toxicidad aguda en el hombre, y en el caso de animales han sido en experimentación. Sin embargo, sí se han observado casos de toxicidad crónica en individuos expuestos a atmósferas cargadas en este elemento y sus compuestos, o bien que ingieran asiduamente pequeñas cantidades de cobalto con la comida o la bebida (DE ZUANE, 1990; HAGUENOER y FURON, 1982; SORIA y col., 1995; STOKINGER, 1981).

Los efectos tóxicos que se dejan sentir son: fibrosis pulmonar (disnea, tos seca irritativa con expectoración mucosa, adelgazamiento, cianosis), manifestaciones irritativas del tracto respiratorio (disnea asmatiforme, rinitis espasmódica), manifestaciones cutáneas alérgicas (eczema, prurito, foliculitis a nivel de codos, muñecas, dedos y párpados), problemas hematológicos (policitemia debida a una hiperplasia de la médula ósea), problemas cardiacos (cardiomiopatía que provoca la muerte en el 50% de los casos) y efectos sobre sistema enzimático

(tiroideo, pancreático, renal) (DE ZUANE, 1990; HAGUENOER y FURON, 1982; SORIA y col., 1995; STOKINGER, 1981).

2.3.2.3. Cromo.

El cromo es de los últimos elementos esenciales reconocidos. MERTZ y SCHWARTZ (1955) pusieron de manifiesto la necesidad de introducir este elemento en la dieta, ya que la carencia del mismo producía intolerancia a la glucosa en ratas alimentadas con una dieta pobre en cromo. Más tarde este mismo síndrome se observó en dos individuos que eran alimentados por vía parenteral sin suplementación en cromo (FLODIN, 1988). Hasta ese momento, el cromo era tan sólo conocido por sus efectos tóxicos. El Cr (III) es la forma esencial del cromo, mientras que el Cr (VI) es el responsable de los efectos tóxicos (BARUTHIO, 1991b; DE ZUANE, 1990; SORIA y col., 1995).

Los alimentos más ricos en cromo son las especias (tomillo, pimienta negra), levadura de cerveza, azúcar sin refinar, riñón, hígado y yema de huevo) (DUCROS, 1991; FLODIN, 1988). Según el NATIONAL RESEARCH COUNCIL (1989), la ingesta de cromo diaria recomendada es de 10-60 μg en el caso de recién nacidos hasta 1 año, de 20-120 μg en el caso de niños entre 1 y 6 años, y de 50-200 μg para niños mayores de 6 años y adultos.

Actualmente se considera que el organismo contiene entre 1 y 5 mg de cromo (DUCROS, 1991). Parece ser que el cromo alcanza su contenido máximo en el momento del nacimiento, comenzando a

disminuir a medida que el individuo crece; en los 10 primeros años las pérdidas se centran en la arteria aorta, corazón, pulmón y bazo, y en los siguientes 10 años se producen en riñón e hígado (SCHROEDER y BALASSA, 1962).

El cromo se absorbe en el yeyuno, por mecanismos de difusión pasiva. Ciertos aminoácidos, como la histidina, facilitan su absorción al formar quelatos con él e impedir que precipiten en el intestino delgado (pH alcalino). La presencia de otros metales (cinc, hierro, vanadio) interfieren la absorción del cromo, ya que pueden acomplejarse con él (DUCROS, 1991).

El cromo absorbido pasa al torrente circulatorio, donde la mayoría se une a proteínas plasmáticas, principalmente a la transferrina, compitiendo con el hierro por ella, y a la albúmina, cuando la transferrina se satura. El resto circula libre como Cr^{3+} . El cromo se concentra primordialmente en hígado, bazo, tejidos blandos y esqueleto (DUCROS, 1991; FLODIN, 1988).

El cromo se elimina por dos vías: urinaria y fecal (DUCROS, 1991; FLODIN, 1988). Alrededor del 98% del cromo ingerido no se absorbe siendo excretado por vía fecal. El cromo que fue absorbido se excreta por vía renal. WALLACH y VERCH (1986) sugieren que se produce una reabsorción a nivel de los túbulos proximales.

El cromo interviene en el metabolismo glucídico, lipídico, proteico y de ácidos nucleicos (DUCROS, 1991; FLODIN, 1988). Su

principal papel es en el metabolismo glucídico. Interviene potenciando la acción de la insulina, ya que entra a formar parte de la estructura del *factor de tolerancia a la glucosa* (el cual parece que actúa aumentando el número de receptores tisulares de la insulina), así como cofactor de varias enzimas implicadas en dicho metabolismo, entre ellas la fosfoglucomutasa.

El cromo interviene en el metabolismo lipídico a varios niveles: disminuye el contenido sanguíneo de colesterol, ya que aumenta los niveles de HDL-colesterol y disminuye los de LDL-colesterol (ELWOOD y col., 1982; SCHROEDER, 1968), acelera la oxidación de ácidos grasos, etc. (DUCROS, 1991). Todas estas acciones se deben a su papel potenciador de la acción de la insulina.

El cromo estimula la síntesis de proteínas por medio de la insulina, la cual favorece la incorporación de glicina, metionina y serina en las proteínas del miocardio (ROGINSKI y MERTZ, 1969). También, ayuda a estabilizar la estructura de los ácidos nucleicos. OHBA y col. (1986) sugieren que el Cr^{3+} también participa en la expresión genética.

La deficiencia en cromo se desarrolla en tres fases: en la primera, se produce una resistencia ligera a la insulina que se compensa incrementando los niveles de insulina circulante y la secreción de la misma en respuesta a la sobrecarga de glucosa; en la segunda, se altera el metabolismo lipídico (aumentan los niveles de colesterol y triglicéridos séricos), produciéndose una

disminución de la tolerancia a la glucosa; en la tercera fase, se desarrolla una marcada resistencia a la insulina, que provoca un cuadro semejante a la diabetes (DUCROS, 1991; FLODIN, 1988). La hiperlipidemia producida por la carencia de cromo favorece la arterioesclerosis y sus consecuentes problemas cardiovasculares (DUCROS, 1991).

El cromo es bien conocido por sus efectos tóxicos. El Cr(III) posee una toxicidad muy baja y no existe ningún caso descrito de intoxicación por vía oral en el hombre. El Cr(VI) es el responsable de los efectos tóxicos de este elemento. Puede originar intoxicación aguda y crónica (BARUTHIO, 1991b; SORIA y col., 1995).

- **Toxicidad aguda** - Los compuestos hexavalentes son irritantes y corrosivos, siendo fácilmente absorbidos por los pulmones, aparato digestivo y piel. El cuadro clínico que se produce en el caso de intoxicación aguda por vía oral es muy severo. La DL_{50} es de 5 mg/kg (BARUTHIO, 1991b; DE ZUANE, 1990). Los principales síntomas son: gastroenteritis hemorrágica varios minutos después de la ingestión, insuficiencia hepática con ictericia y síndrome de coagulación intravascular, insuficiencia renal aguda causada por nefritis tubular aguda, coma y muerte (DE ZUANE, 1990; HAGUENOER y FURON, 1982; SORIA y col., 1995).

- **Toxicidad crónica** - Los casos descritos son debidos a inhalación de polvo o aerosoles que contienen cromo o a contacto directo de derivados de cromo con la piel y mucosas. Los signos

y síntomas ocasionados por la intoxicación crónica se localizan principalmente en vías respiratorias y piel (BARUTHIO, 1991b; DE ZUANE, 1990; SORIA y col., 1995).

Las afecciones dermatológicas pueden ser de dos tipos: *irritativas* (ulceraciones cutáneas acompañadas de dolor y prurito que evolucionan hacia fisuras dolorosas y sequedad de la piel) y *alérgicas* (eczemas en la zona de contacto) (HAGUENOER y FURON, 1982). Las lesiones alérgicas son debidas al Cr(III) y no al Cr(VI). Este último atraviesa fácilmente la piel, difunde al organismo y llega al interior celular, donde los aminoácidos azufrados lo reducen a Cr(III), el cual, entonces, se quela con proteínas provocando el fenómeno alérgico (BARUTHIO, 1991b).

Las afecciones respiratorias pueden ser cancerígenas o no cancerígenas (DE ZUANE, 1990; HAGUENOER y FURON, 1982; SORIA y col., 1995). Los compuestos poco solubles son potencialmente cancerígenos, ya que son más difícilmente eliminables y, por ello, tienden a acumularse en el organismo. El cáncer de pulmón y vías respiratorias superiores es de evolución lenta, teniendo un tiempo de latencia de unos 17 años. Las patologías no cancerígenas observadas son fibrosis pulmonar, bronquitis crónica, enfisema, asma, ulceración y perforación del tabique nasal.

Los compuestos de Cr(VI) moderadamente solubles pueden presentar actividad mutagénica, ya que al atravesar las membranas celulares, transformarse en Cr(III) y unirse a proteínas y ácidos

nucleicos, pueden modificar la estructura del ADN y/o ARN y alterar su duplicación y transcripción. También pueden presentar actividad teratogénica. JACQUET y DRAYE (1982) obtuvieron estos efectos en embriones de ratón "in vitro".

2.3.2.4. Cobre.

Su papel esencial fue descubierto en 1928 por Hart en ratas. HART y col. (1928) observaron que al someter a las ratas a una alimentación exenta en cobre se desencadenaba una anemia. Más tarde, en 1931, Josephs observa el mismo hecho en niños en estado de desnutrición. Actualmente no hay duda de que el cobre sea un elemento esencial para la vida y que se encuentre implicado en numerosos sistemas. La ingesta recomendada para el primer año de vida es de 0'4 - 0'7 mg/día, para niños; para adolescentes varía según la edad y oscila entre 0'7 y 2'5 mg/día, y para adultos es de 1'5 - 3 mg/día (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1989).

En el hombre las reservas de cobre son de 75-100 mg, según HOUOT y TARALLO (1991) y de 80-150 mg, según SOLOMONS (1985). Se encuentra en hígado (principal órgano de reserva), cerebro, bazo, sangre y músculo.

El cobre se absorbe a nivel del estómago y de la mucosa del intestino delgado (yeyuno). Fisiológicamente la absorción comprende una captación por las células de la mucosa y una

transferencia a la circulación portal a través de la membrana serosa. Este proceso puede ser explicado por dos mecanismos:

- Complejación con aminoácidos, principalmente histidina.

- Unión a metalotioneínas por medio de grupos -SH. Estas proteínas intervienen activamente en la regulación homeostática del cobre a nivel intestinal. Este mecanismo puede ser inhibido por el cadmio y el cinc al inducir la síntesis de las metalotioneínas en competencia con el cobre; por otra parte, el molibdeno, la vitamina C y los fitatos inhiben la absorción de cobre por formación de complejos no absorbibles.

El cobre absorbido pasa a sangre, donde se distribuye vehiculizado por la albúmina y ciertos aminoácidos, tales como histidina y treonina. La albúmina es considerada como una proteína de transporte del cobre, sobre todo de la circulación portal (LAURIE y PRATT, 1986). Los receptores específicos de la albúmina sobre la membrana de los hepatocitos permiten la incorporación del cobre al hígado. En el hepatocito, el 50% del cobre se une reversiblemente a proteínas (metalotioneínas y hepatocupreínas) y un 10% se une irreversiblemente en los microsomas mitocondriales a metaloenzimas (citocromo oxidasa) y a la ceruloplasmina. El cobre abandona el hígado unido fuertemente a la ceruloplasmina, representando el 95% del cobre plasmático. El resto del cobre permanece unido a la albúmina y a sustancias de bajo peso molecular. De este modo sufre una segunda distribución a otros órganos.

La excreción se produce mayoritariamente por vía biliar. Otras vías secundarias son el sudor, orina y cabello.

Como se puede observar, el hígado es un órgano fundamental en el metabolismo del cobre. Lo capta muy rápidamente y lo restituye lentamente al organismo (ceruloplasmina), regula sus reservas (metalotioneínas) y su excreción (bilis) (BREMNER, 1987; HOUOT y TARALLO, 1991; SOLOMONS, 1985).

El cobre desempeña funciones muy importantes en el organismo. Es cofactor esencial de numerosas enzimas implicadas en procesos redox. Actúa por cambio de valencia $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$; interviene sobre todo en oxidaciones terminales que conducen a la fijación de oxígeno molecular (HOUOT y TARALLO, 1991; SOLOMONS, 1985). LEDERER (1989) resume las principales enzimas en las que interviene el cobre en las siguientes:

- *Dopamina β -hidrolasa* del cerebro, cataliza la hidroxilación de dopamina en noradrenalina.

- *Histaminasa* degrada la histamina.

- *Lisil-oxidasa* esencial para la formación de elastina y colágeno de vasos, cartílagos óseos, piel y pulmones.

- *Tirosinasa* de la piel y ojos, cataliza la transformación de tirosina en dopa (precursor de la melanina).

- *Superóxido dismutasa* de eritrocitos (eritrocupreína), hígado (hepatocupreína) y de cerebro (cerebrocupreína), protege la integridad celular contra el efecto tóxico de radicales libres y de la peroxidación lipídica. Esta enzima es dependiente de cinc

y cobre, siendo, según parece, el cobre el metal activante (DANKS y CAMAKARIS, 1983).

- Citocromo C oxidasa.

- Ceruloplasmina - Esta proteína tiene distintas funciones (FRIEDEN, 1980). Transporta cobre por sangre, interviene en el transporte del hierro (oxida el Fe^{2+} desde sus lugares de almacenamiento a Fe^{3+} , capaz de unirse a la transferrina plasmática); posee acción antioxidante, inhibiendo la oxidación de ácidos grasos poliinsaturados y otros sustratos oxidables (GOLDSTEIN y col., 1979); elimina los radicales superóxidos y también parece estar implicada en la regulación de los niveles plasmáticos de serotonina y adrenalina.

- Metaloproteínas - Fijan el cobre a los tejidos, iniciando la incorporación del mismo a las células (principalmente hepatocitos). A este grupo pertenecen las metalotioneínas.

El cobre también desempeña funciones fisiológicas dependientes de los sistemas enzimáticos en los que está implicado. Así, interviene en el metabolismo del hierro y la hematopoyesis, síntesis de elastina y colágeno, protección contra el estrés (neurotransmisores), pigmentación, biosíntesis de mielina, regulación de la glucosa y de los niveles de lípidos plasmáticos por medio de la lecitín-colesterol-acil-transferasa (HARVEY y ALLEN, 1981; LAU y KLEVAY, 1981) y la lipoproteín-lípasa (LAU y KLEVAY, 1982).

La carencia de cobre se traduce en una disminución plasmática de la ceruloplasmina y del hierro. Engendra una anemia

ferropénica, acompañada de una disminución de las reservas de hierro. Otros síntomas resumidos por FIELDS (1985) son: retraso en el crecimiento, con problemas de osificación y fracturas espontáneas, hipercolesterolemia, trigliceridemia, lesiones de miocardio e hipertrofia cardíaca, hipotensión, trastornos del sistema nervioso central (SNC), hepato- y esplenomegalia, neutropenia, palidez, deterioro de la tolerancia a la glucosa y atrofia de la mucosa intestinal. Todos estos signos se deben a fallos en los sistemas enzimáticos dependientes del cobre. Las enfermedades carenciales se producen con mayor frecuencia en niños que en adultos.

Existen dos enfermedades hereditarias de transmisión recesiva que producen trastornos en el metabolismo del cobre (FLODIN, 1988; HOUOT y TARALLO, 1991). Una de ellas es la enfermedad de Menkes. Es una enfermedad congénita ligada al sexo y caracterizada por un defecto en la absorción de cobre. Se manifiesta nada más nacer. Los síntomas más característicos son retraso en el crecimiento con anomalías óseas, daño cerebral y cerebeloso, arterias gruesas, sinuosas y obturadas en algunos casos, concentraciones plasmáticas y hepáticas muy bajas. La muerte sobreviene a la edad de tres años. Según DANKS (1983), la enfermedad se debe a un problema en las metalotioneínas que impide la absorción gastrointestinal. La tasa de cobre se encuentra anormalmente elevada en la mucosa intestinal.

La otra enfermedad es la enfermedad de Wilson. Se caracteriza por manifestaciones neurológicas (rigidez espasmódica

con temblores, problemas psíquicos), cirrosis hepática, problemas de pigmentación, acúmulo de cobre en hígado, cerebro y riñón, elevada eliminación por vía urinaria y baja por vía biliar. El origen de la enfermedad no está aún muy claro, pero una de las hipótesis más aceptadas es la postulada por EVANS y CORNATZER (1971) y SOLOMONS (1985), la cual explica el fallo metabólico por la existencia de una metalotioneína anormal en hígado, capaz de fijar 6 veces más cobre que el habitual.

Los casos de intoxicación son muy raros y la mayoría de ellos están relacionados con el agua de bebida (tratamiento potabilizador, naturaleza del terreno del que proviene) (LINDNER, 1995; PFEIFFER y MAILLOUX, 1987; SPITALNY y col., 1984). La toxicidad del cobre es relativamente débil. Se puede absorber por inhalación de polvo o aerosoles, o bien, por vía oral. La toxicidad aguda por vía oral da lugar a vómitos inmediatos, hemorragia gastrointestinal con diarrea, y, a veces, puede continuar con una anemia hemolítica aguda, hepatitis tóxica e insuficiencia renal aguda (DE ZUANE, 1990; HOUOT y TARALLO, 1991; SORIA y col., 1995). La intoxicación por inhalación es más típica de exposiciones profesionales. Si se trata de toxicidad aguda, origina irritación en vías respiratorias superiores con ulceración nasal, hipertermia, gusto metálico, cefalea y mialgia. Estos síntomas desaparecen al acabar la exposición. Si se trata de toxicidad crónica, se producen efectos locales y cutáneos (coloración verde de dientes, cabellos, encías y piel, congestión nasal, conjuntivitis, eczema), efectos pulmonares (fibrosis granulomatosa, irritación, aumento de la frecuencia de cáncer

pulmonar), efectos sobre sistema nervioso (parestesia, dolor en miembros, trastornos de sensibilidad y en los reflejos), hepatomegalia y cirrosis (DE ZUANE, 1990; HAGUENOER y FURON, 1982; LOGUE y col., 1982; SORIA y col., 1995; SUCIN y col., 1981).

2.3.2.5. Hierro.

La importancia del hierro para el mantenimiento de la salud se conoce desde hace mucho tiempo, unos 3000 años (HERCBERG Y col., 1991).

El hierro, aunque está presente en cantidad muy baja en el organismo (0'005% del peso corporal), juega un papel esencial en numerosas funciones biológicas (HERCBERG, 1988). Interviene en la constitución de la hemoglobina (pigmento respiratorio que asegura el intercambio de oxígeno y dióxido de carbono con el medio exterior), de la mioglobina (forma de reserva del oxígeno en el músculo) y de enzimas que juegan un papel importantísimo en numerosas reacciones metabólicas (cadena respiratoria mitocondrial, sistema de transporte de electrones, síntesis de ADN, metabolismo de catecolaminas, serotonina, peroxidasas, etc.).

En el organismo, el hierro existe en dos formas: hemínico y no hemínico. El hierro hemínico está incorporado en la estructura del grupo hemo y se encuentra en la hemoglobina (65%), mioglobina (3-5%) y enzimas (0'3%), tales como citocromos a - a₃, b, b₁, c,

c₁, P450, catalasas, etc.. El hierro no hemínico se encuentra en transferrina (0'1%), ferritina y hemosiderina (30%) y ciertas enzimas (0'3%), tales como NADH citocromo c reductasa, succinil citocromo c reductasa y otras enzimas pertenecientes al sistema respiratorio mitocondrial, enzimas pertenecientes al sistema de transporte de electrones, ribonucleótido reductasa, etc..

El hierro, así, se distribuye en numerosos tejidos (eritrocitos, corazón, músculo esquelético, hígado, cerebro, intestino, cápsulas suprarrenales, médula ósea, bazo, tejido hematopoyético, plaquetas, etc.) a nivel de mitocondrias, núcleo, ribosomas o citoplasma (HERCBERG Y GALAN, 1989).

El hierro se encuentra en cantidad variable en los alimentos, pero sólo una fracción del mismo será absorbido por el organismo. La cantidad absorbida de hierro depende de su contenido en la dieta, de la biodisponibilidad del mismo y del estado del individuo. La biodisponibilidad del hierro hemínico, presente en alimentos de origen animal, es de un 25% y no se ve influenciado por la presencia de otros componentes de la dieta. Sin embargo, el hierro no hemínico, presente en alimentos de origen animal o especialmente vegetal, tiene una biodisponibilidad mucho menor y, además, se encuentra muy influenciada su absorción por la dieta (HERCBERG y col., 1991; ROSSANDER-HULTEN y col., 1991). Su absorción es aumentada por el ácido ascórbico (COOK y MONSEN, 1977) y proteínas de origen animal (COOK y MONSEN, 1976), mientras que es inhibida por taninos (DISTER y col., 1975), Ca-fosfatos (PETERS y col., 1971)

y **manganeso** (ROSSANDER-HULTEN y col., 1991). En el caso del manganeso existe una inhibición competitiva, ya que ambos presentan la misma vía de absorción y luchan por el mismo transportador.

La absorción del hierro se produce en el duodeno y yeyuno. El hierro no hemínico se libera de los complejos en los que se encuentra en los alimentos por medio de las secreciones gástricas. Una vez liberado puede reducirse, quelarse o volverse insoluble. El hierro penetra en la mucosa intestinal por medio de las microvellosidades intestinales. En el interior de la mucosa una parte del hierro no hemínico se une a transportadores específicos y es transferido rápidamente a la sangre, donde se fija a la transferrina plasmática.

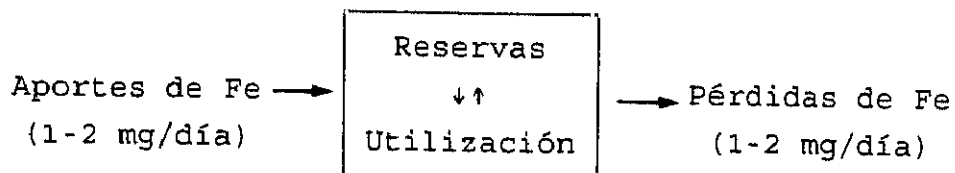
La transferrina es una proteína que se encuentra parcialmente saturada (30%). Su principal función es aportar hierro a los tejidos que lo necesitan, en primer lugar al tejido hematopoyético. Otra función es la de recuperar el hierro liberado por la destrucción de eritrocitos y por la degradación de la hemoglobina.

Existe otra proteína capaz de captar hierro, pero sin tener función de transporte. Esta proteína es la lactoferrina. Su función, se cree que, es la de favorecer la absorción intestinal del hierro; también tiene capacidad bacteriostática y bactericida.

El hierro de reserva se almacena bajo dos formas en los tejidos: ferritina (fracción soluble) y hemosiderina (fracción insoluble). La proporción de hemosiderina aumenta cuando la cantidad total de hierro aumenta en el organismo. La mayor parte del hierro de reserva se encuentra en forma de ferritina. Los órganos de reserva son: sistema retículo-endotelial (el principal), hígado, bazo, médula ósea, músculo esquelético (en forma de hemosiderina) y parénquima hepático (en forma de ferritina).

El metabolismo del hierro se efectúa en un circuito casi cerrado. El hierro del organismo (4 g en el hombre adulto y 2'5 g en la mujer adulta) se está renovando permanentemente: el hierro que se utiliza para la síntesis de la hemoglobina se recupera tras la destrucción de los eritrocitos y se reutiliza para otros fines. La cantidad de hierro que se elimina diariamente es muy baja (1-2 mg/día). La principal vía de excreción es la urinaria y las hemorragias menstruales. Otras vías secundarias son cabello, uñas y sudor. Estas pérdidas pequeñas han de ser compensadas por los alimentos (figura n° IX).

Figura n° IX: Balance de hierro en el adulto (HERCBERG y col., 1991).



Este balance puede desequilibrarse por un aporte insuficiente de hierro o por una disminución en su absorción, aumento de las pérdidas o aumento de las necesidades. Las pérdidas se producen por descamación de las células epiteliales de la piel, tracto gastrointestinal y génito-urinario, por hemorragias y menstruación. Las necesidades de hierro aumentan de forma considerable durante el embarazo, en los dos primeros años de vida del niño y en la adolescencia. Sin embargo, disminuyen en la ancianidad, ya que cesa el crecimiento y aumentan de esta manera las reservas de hierro (BAILEY y CERDA, 1988; HERCBERG y col., 1991). Así, las recomendaciones de ingesta de hierro son para varones adultos y mujeres que ya han alcanzado la menopausia de 10 mg/día, mujeres adolescentes, lactantes o gestantes de 18 mg/día, adolescentes varones de 12-15 mg/día y niños/as de 7-9 mg/día (INSTITUTO DE NUTRICION, 1991; NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1989).

Si se rompe el equilibrio del balance de hierro, el organismo lo extrae de sus reservas; si éstas se agotan, las funciones metabólicas en las que interviene se ven alteradas, produciéndose una enfermedad carencial. Por otra parte, si los aportes son muy elevados con respecto a las necesidades, existe peligro de sobrecarga tóxica.

Las consecuencias del déficit de hierro son la aparición de una anemia ferropénica y alteración de numerosos sistemas enzimáticos. Sus efectos se observan a distintos niveles (HERCBERG y col., 1991):

- **Efecto sobre la capacidad física.** La anemia representa una amenaza importante para la oxigenación tisular, especialmente cerebro y corazón. Por ello, se traduce en una incapacitación para efectuar tareas que consuman energía. Además, en el músculo esquelético se observa que disminuye la concentración de mioglobina y citocromo c, necesario para la respiración celular.

- **Efecto sobre la capacidad intelectual y el comportamiento.** Se observa, aunque no se presente anemia, apatía, somnolencia, irritabilidad, disminución de la atención e incapacidad para concentrarse. MACKLER y col. (1978) atribuyen varios de estos síntomas al aumento de compuestos hidroxindol en el tejido cerebral. La actividad de la *aldehído oxidasa* (ferroenzima no hemínica) se encuentra muy disminuida en estos casos. Esta enzima es necesaria para la oxidación final del 5-hidroxindolacetaldehído en ácido 5-hidroxindolacético. Al disminuir esta enzima se produce un aumento de serotonina y compuestos 5-hidroxindoles. Estos mismos autores también han observado, en ratas carentes, concentraciones sanguíneas altas de fenilalanina; esto es debido a que la actividad de la *fenilalanina hidroxilasa* (otra ferroenzima) está disminuida. Esta enzima transforma la fenilalanina en tirosina. Al fallar esta enzima se ponen en marcha otras rutas secundarias que la transforman en ácido fenilpirúvico, el cual podría ser responsable de la alteración de la función cerebral. Otra enzima que parece ser sensible a las fluctuaciones del hierro es la *monoamino oxidasa mitocondrial*. Un fallo en su actividad lleva a un exceso de catecolaminas en el SNC (HERCBERG y col., 1991).

- **Efecto sobre el embarazo.** La aparición de la anemia en la mujer embarazada conlleva un aumento de la morbilidad y mortalidad feto-maternal, aborto espontáneo, nacimiento prematuro y neonatos de bajo peso.

- **Efecto sobre los mecanismos de defensa contra infecciones.** En caso de carencia se es más propenso a sufrir infecciones (DHUR y col., 1989). Esto es debido al gran número de alteraciones en las defensas inmunológicas: anomalías en la transformación de linfocitos con disminución en las reacciones de hipersensibilidad retardada y alteración en la funcionalidad de los neutrófilos. Estas alteraciones, según HERCBERG y col. (1991), pueden deberse a la disminución de la tasa de ferritina y lactoferrina (que como se citó tienen acción bacteriostática y bactericida).

Si se produce una sobrecarga de hierro se ponen de manifiesto los efectos tóxicos del hierro: hemosiderosis y hemocromatosis. Su mecanismo bioquímico se centra en su acción a nivel de la membrana mitocondrial interna, donde se activa la *reductasa férrica*, que en presencia de oxígeno, transforma el Fe^{2+} en Fe^{3+} produciendo inmediatamente la parada de la cadena de citocromos y de la producción de ATP (HAGUENOER y FURON, 1982; STOKINGER, 1981). Las consecuencias de ello son: importante déficit en la producción de energía, acidosis metabólica por acumulación de citrato y lactato, aumento de la glucogenolisis y débil rendimiento de la utilización de las reservas de glucógeno hepático, aumento de la peroxidación lipídica en los microsomas (GULUMIAN y KILROE-SMITH, 1987), aumento de la actividad de la

citocromo c oxidasa y disminución de la actividad de la anilina hidroxilasa y de la tirosina-amino-transferasa (DAS y col., 1983). Estos efectos se traducen en daño cardiovascular, neurológico y gastrointestinal.

La toxicidad aguda se produce por ingestión de sales de hierro, cuyo origen puede ser variado. Los síntomas son los siguientes (DE ZUANE, 1990; HAGUENOER y FURON, 1982; LINDNER, 1995; SORIA y col., 1995; STOKINGER, 1981):

- Irritación gastrointestinal, hemorragia intestinal que evoluciona a veces hacia colapso cardiovascular por deshidratación extracelular y heces negras.
- Convulsiones y coma asociados a hipoglucemia y acidosis metabólica, a causa de la glucogenolisis hepática.
- Hepatitis tóxica con destrucción de los hepatocitos por los iones Fe^{3+} .
- Insuficiencia renal aguda por nefritis tubular intersticial, consecuencia de la insuficiencia circulatoria aguda.

En cuanto a la toxicidad crónica puede producirse por ingestión prolongada de sales de hierro, produciendo una hemosiderosis por acumulación de Fe^{2+} en macrófagos sin otro daño tisular, o por inhalación de polvos y/o humos de óxidos de hierro, provocando una siderosis por depósito de estos óxidos en macrófagos y alveolos.

Existen otros efectos dentro de la toxicidad crónica a nivel ocular (degeneración de la retina) y cardiovascular (hipotensión arterial y aumento de la resistencia periférica) (DE ZUANE, 1990; HAGUENOER y FURON, 1982; LINDNER, 1995; SORIA y col., 1995).

2.3.2.6. Manganeseo.

Es considerado como un elemento esencial, aunque todavía no se ha demostrado de forma irrefutable los efectos nefastos de su carencia. En cambio, su déficit estudiado en animales ha evidenciado que el manganeseo se halla implicado en numerosas vías metabólicas. Activa numerosas enzimas y es antagonista competitivo del calcio (LAFOND, 1991).

Según el NATIONAL RESEARCH COUNCIL (1989), las recomendaciones de ingesta de manganeseo son para adultos de 2'0 a 5'0 mg/día, para niños y adolescentes de 1'0 a 5'0 mg/día y para el primer año de vida de 0'3 a 1'0 mg/día.

El manganeseo se concentra sobre todo en tejidos pigmentados y tejidos ricos en mitocondrias. Se localiza en hígado, páncreas, riñones y cerebro (LAFOND, 1991; SCHROEDER, 1966).

La absorción de manganeseo se produce en el intestino delgado, por un mecanismo de absorción similar al del hierro, como ya se explicó en el apartado 2.3.2.5... Hierro y manganeseo son antagonistas competitivos. Sólo el 3-4% del manganeseo alimentario es absorbido, en forma de quelato o Mn^{2+} . Su absorción

se ve también modificada por el calcio, fósforo y fitatos, que reducen su solubilidad (LAFOND, 1991; ROSSANDER-HULTEN y col., 1991).

El manganeso absorbido se une mayoritariamente a la α -2-macroglobulina y es transportado como Mn^{2+} al hígado. Ya en el hígado una pequeña cantidad es oxidada a Mn^{3+} . Posteriormente, pasa a circulación general. La forma de transporte es muy controvertida. Según BORG y COTZIAS (1958) se une a una porfirina en el eritrocito; según COTZIAS y BERTINCHAMPS (1960) a una hipotética transmanganina; según NANDEDKAR y col. (1973) a la albúmina y según LEACH y LILBURN (1978) a la transferrina (Mn^{3+}) y a la α -2-macroglobulina (Mn^{2+}).

La excreción se produce mayoritariamente por heces y bilis (LAFOND, 1991).

El manganeso interviene a distintos niveles en el organismo: enzimático, lipídico, glucídico, formación del esqueleto, SNC, etc..

A nivel enzimático, el manganeso es activador no específico de numerosas enzimas (NOVAKOVA y col., 1981). Ciertas enzimas pueden ser activadas por el manganeso u otro elemento (magnesio, hierro, calcio). Generalmente, la estructura del quelato es diferente y la actividad catalítica se ve modificada (BARRAT y COOK, 1978). Ejemplos de estas enzimas son: *fosfo-enolpiruvato-quinasa* (PEPK), donde el manganeso entra en competencia con el

hierro (MACDONALD y col., 1978) y adenilciclase, donde el manganeso impide su inhibición por el calcio (BELLORIN-FONT y col., 1982).

Así mismo, el manganeso puede entrar a formar parte de la estructura de metaloenzimas, como elemento disociable. En animales superiores sólo se conocen 3 metaloenzimas de manganeso, que según LAFOND (1991) son las siguientes:

- *Arginasa* - Interviene en la formación de urea. Su grado de actividad depende de la concentración plasmática de manganeso.
- *Piruvato carboxilasa* - Interviene en la gluconeogénesis.
- *Superóxido dismutasa* - En su estructura se encuentra Mn^{3+} ; interviene en mecanismos de protección contra radicales oxigenados.

A nivel lipídico, la carencia de manganeso parece tener efectos contradictorios y variables según las especies. En el hombre se observa únicamente una disminución en la tasa de colesterol. Si se somete a estas personas a una suplementación de manganeso se observa un aumento de la síntesis de colesterol, debido a un aumento de la glucólisis y lipogénesis o a la activación de la mevalonato-quinasa y farnesil-pirofosfato-sintetasa, enzimas que regulan la síntesis del escualeno (precursor del colesterol) (LAFOND, 1991).

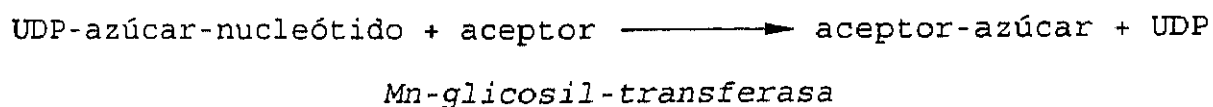
A nivel glucídico, el manganeso está implicado en la regulación de la glicemia, sin que se conozca exactamente su papel. Según BALY y col. (1984), el manganeso actúa sobre la liberación y capacidad de síntesis de la insulina, ya que en caso de carencia se ven afectadas las secreciones primarias (liberación de gránulos de almacenaje) y secundarias (síntesis de insulina). Sin embargo, GRANKVIST y col. (1981) explican el cuadro diabético que aparece en caso de carencia, por la disminución de la actividad de la Mn-superóxido-dismutasa. El daño pancreático sería debido a la acción de los radicales libres.

El manganeso también va a actuar a nivel de la gluconeogénesis. Esta comienza por la carboxilación del piruvato y formación de oxalacetato, reacción catalizada por la piruvato-carboxilasa (metaloenzima de manganeso). Más tarde el oxalacetato es transformado a fosfoenolpiruvato, reacción regulada por la PEPK, enzima, que como se citó antes, es activada por el manganeso.

En el metabolismo de la fructosa existen dos enzimas que son activadas por el manganeso: *galactosil-transferasa* (TSOPANAKIS y HERRIES, 1978) y *fructosa-bifosfatasa* (CAPERELLI y col., 1978).

El manganeso interviene de forma muy importante en la **formación del esqueleto**. Su carencia durante la gestación (en rata y otros animales) origina malformaciones óseas en miembros, cráneo y rodillas y un defecto en la osificación del oído

interno, que se traduce en ataxia congénita irreversible: pérdida del equilibrio y posición anormal de la cabeza. Esta ataxia es consecuencia de un desarrollo incorrecto de los otolitos, estructuras calcificadas del vestíbulo, en el oído interno (HURLEY, 1981). Estos defectos de la matriz ósea son debidos a la síntesis anormal de mucopolisacáridos. El manganeso activa una *glicosil-transferasa*, que cataliza una reacción como ésta:



A nivel del SNC, el manganeso parece al mismo tiempo necesario y tóxico. El cerebro es sensible tanto a su carencia como a su exceso. Los efectos varían de manera importante según la edad, la especie y los caracteres genéticos.

Los mecanismos de comunicación entre neuronas incluyen cationes divalentes, APM_c , microtúbulos, vesículas que contienen los neurotransmisores, *proteín-quinasa*s, etc.. Sobre estos puntos el manganeso puede actuar por distintos mecanismos, siendo los principales:

- Su antagonismo frente al calcio, que impide la actividad celular y la conducción del impulso nervioso. El manganeso bloquea la entrada de Ca^{2+} al citoplasma en células secretoras y neuronas, inhibiendo la salida de neurotransmisores a nivel de placa motriz, inhibiendo la estimulación de linfocitos B y T. Los

canales de entrada para calcio y manganeso son los mismos, de ahí su antagonismo competitivo.

- Influye sobre el metabolismo de aminas cerebrales y mediadores

Además, el manganeso se encuentra implicado en la coagulación, tiroides, sistema inmunitario, donde es necesario para la síntesis correcta de anticuerpos, y la reproducción, donde su carencia entraña una disminución de la fertilidad, ya que el manganeso es necesario para la síntesis de colesterol y de los precursores de la hormonas sexuales (LAFOND, 1991).

El manganeso es relativamente poco tóxico con respecto a otros metales. Los compuestos manganosos (Mn^{2+}) son más tóxicos que los mangánicos (Mn^{3+}). Presenta toxicidad aguda y crónica. Puede penetrar por vía pulmonar, digestiva y cutánea.

Existen muy pocos casos publicados de toxicidad aguda (TAYLOR y PRICE, 1982). El permanganato potásico ($KMnO_4$) es el responsable mayoritario de las intoxicaciones agudas, ya que es un oxidante muy fuerte y caústico. Las manifestaciones clínicas son (DE ZUANE, 1990; HAGUENOER y FURON, 1982; SORIA y col., 1995): digestivas (sensación de quemazón, coloración negruzca de las mucosas, tumefacción de la boca, faringe y laringe, náuseas, vómitos e hipersialorrea); respiratorias (edema bucofaríngeo, bronconeumonía irritativa con edema alveolar, asfixia provocando

finalmente la muerte); hipertermia, colapso cardiovascular, problemas hepáticos y renales.

La toxicidad crónica, en la mayoría de los casos, es debida a inhalación de cantidades grandes de óxidos de manganeso. Excepcionalmente se deben a problemas nutricionales, pero se han descrito casos de intoxicación por el agua de bebida rica en manganeso (KAWAMURA y col., 1941; LINDNER, 1995).

Se caracteriza por manifestaciones psicológicas y neurológicas (*Parkinson mangánico*) y neumonía mangánica. Alrededor de los 6 meses de exposición la enfermedad empieza a aparecer. Comienza por una fase psiquiátrica próxima a la esquizofrenia (alucinación, irritabilidad, violencia, problemas neurovegetativos, sensitivos y motores) que se denomina **locura mangánica**. Si en esta fase cesa la exposición, el enfermo se recupera. Si la enfermedad sigue su curso, las alteraciones neurológicas alcanzan el sistema extrapiramidal causando una sintomatología próxima a la enfermedad de Parkinson y a la enfermedad de Wilson. En esta fase las alteraciones son irreversibles (LAFOND, 1991). El cuadro clínico es complejo (BONILLA, 1986; SARIC, 1986; WANG y col., 1989): hipertonía extrapiramidal (contractura de los músculos faciales, dificultad para articular), problemas en la marcha (piernas separadas, rodillas rígidas), aquinesia, temblores, espasmos, dolor lumbar, sueño perturbado, somnolencia diurna, anorexia o polifagia, polidipsia, disminución de la libido, problemas de comportamiento, visuales y respiratorios. En un examen anatómico

se observa una degeneración de las células ganglionares de la sustancia gris central, alteraciones vasculares con proliferación de células endoteliales, etc..

DONALDSON y col. (1986) y BONILLA (1986) explican este desorden neurológico por una disminución importante de dopamina, que se produce en determinadas zonas del cerebro con un aumento de la concentración del GABA. Esto es provocado por una acumulación de manganeso, especialmente en la sustancia negra, con desplazamiento de hierro. De esta manera se altera el buen funcionamiento del sistema dopaminérgico. La degeneración de las células nerviosas puede estar inducida por la producción de radicales libres generados en la autooxidación de la dopamina por el Mn^{2+} . Este proceso se ve acentuado por la peroxidación lipídica provocada por los radicales libres generados.

Otros efectos tóxicos han sido observados por DE ZUANE (1990), HAGUENOER y FURON (1982), LINDNER (1995), SORIA y col. (1995) y SARIC (1986): aumento del hematocrito, anemia y disminución de la síntesis del grupo hemo, ya que disminuye la concentración de hierro; disminución de la tasa de cobre y de la ceruloplasmina; problemas cardiovasculares.

2.3.2.7. Níquel.

El níquel está reconocido como un elemento esencial para lo animales. En el caso del hombre se cree que también es así (NIELSEN, 1990; PFEIFFER y GONTHIER, 1988; REILLY, 1991).

La mayoría de los alimentos contienen menos de 0'4 mg/kg de níquel. Los alimentos con un mayor contenido (alrededor de 1 mg/kg) son el té, las nueces, el chocolate, las legumbres y los alimentos enlatados. El agua de bebida, generalmente, contribuye a la ingesta diaria en menos de 10 µg. La ingesta diaria de níquel es de 0'2-0'5 mg. Dicha cantidad es suficiente para cubrir las necesidades en este elemento sin que aparezcan efectos tóxicos (DE ZUANE, 1990; NORSETH y PISCATOR, 1979; PFEIFFER y GONTHIER, 1988; REILLY, 1991).

El organismo contiene unos 10 mg repartidos por todos los órganos, siendo el esqueleto y la arteria aorta donde los niveles son más elevados. La concentración plasmática se mantiene normalmente en torno al mismo valor, debido a que existe una regulación homeostática. En caso de embolia, problema cardíaco o quemaduras graves, la concentración plasmática de níquel se ve incrementada, mientras que en caso de cirrosis hepática o afección renal crónica, ésta disminuye (PFEIFFER y GONTHIER, 1988; REILLY, 1991).

El níquel se puede absorber por inhalación, por la piel o por ingestión. Por esta última vía, la absorción es muy baja, ya que sólo el 3-10% pasará a torrente circulatorio, mientras que el resto será eliminado junto con las heces. El níquel se distribuye por los distintos órganos unido a la albúmina, principalmente, y a la niqueloplasmina. La ruta de excreción mayoritaria es la urinaria; otras rutas secundarias son el sudor y la saliva (NORSETH y PISCATOR, 1979; REILLY, 1991).

El níquel desempeña una serie de funciones biológicas en los mamíferos, y entre ellos el hombre. Interviene en el metabolismo glucídico intensificando el efecto hipoglucemiante de la insulina, actuando de forma análoga a como lo hace el cromo. También interviene en el metabolismo hormonal y lipídico a nivel de la membrana celular, ya que se observa que la administración de dosis elevadas del mismo, en conejos, produce una alteración de dichos metabolismos. El níquel contribuye a la estabilización de los ácidos nucleicos; se cree que la niqueloplasmina podría actuar en este sentido. También actúa favoreciendo la absorción de hierro y cobalto, ya que ratas alimentadas con una dieta carente de níquel desarrollaban una anemia ferropénica que no se podía corregir con la administración de los dos metales anteriormente citados y sí con la administración de níquel (PFEIFFER y GONTHIER, 1988).

Existe una metaloenzima de níquel, la ureasa. Otras enzimas pueden ser activadas por el níquel: carboxilasa, tripsina y acetil coenzima A sintetasa (REILLY, 1991).

NIELSEN (1990) sugiere que la vitamina B₁₂ es necesaria para que el níquel lleve de forma óptima su papel biológico.

Hay casos descritos en animales de enfermedad carencial causada por una dieta pobre en níquel. Esta enfermedad se caracteriza por un retraso en el crecimiento, anemia, disminución de la actividad enzimática, lesiones hepáticas y caída del cabello (NORSETH y PISCATOR, 1979; PFEIFFER y GONTHIER, 1988).

Los efectos tóxicos del níquel dependen del compuesto que sea, presentándose efectos locales, sistémicos y/o cancerígenos. El níquel es el elemento que provoca más reacciones alérgicas (eczemas, dermatitis de contacto, eritemas). Cuando el níquel se absorbe por inhalación produce efectos locales en el aparato respiratorio. Las lesiones provocadas por los compuestos inorgánicos son dolor de pecho, accesos de tos, asma y pneumoconiosis. Efectos tóxicos más graves son ocasionados por el níquel carbonilo. Es el único compuesto que presenta toxicidad aguda. Tras una exposición, los primeros síntomas son náuseas, dolor de cabeza, disnea y dolor en el pecho. Estos síntomas desaparecen rápidamente y tras un periodo de latencia (12 horas - 5 días) sobreviene una pulmonía grave, pneumonitis, efectos sistémicos en cerebro y otros órganos, pudiendo causar la muerte del individuo (CONCON, 1988; DE ZUANE, 1990; NORSETH y PISCATOR, 1979; PFEIFFER y GONTHIER, 1988; SORIA y col., 1995).

El níquel también puede provocar cáncer de vías respiratorias (cavidad nasal, laringe, pulmón). Los compuestos de níquel que tienen este efecto presentan las siguientes características: son sustancias cristalinas que se disuelven lentamente en fluidos biológicos y son prácticamente insolubles en agua, son rápidamente fagocitados por células tisulares y macrófagos mostrando un aumento de su actividad para producir transformaciones morfológicas en dichas células (KASPRZAK y col., 1983; KUEHN y col., 1982; KUEHN y SUNDERMAN, 1982; SORIA y col., 1995).

Ensayos "in vitro" (COSTA y MOLLENHAUER, 1980) e "in vivo" (KUROKAWA y col., 1985; WU y col., 1986) han puesto en evidencia que los compuestos de níquel con una mayor solubilidad, tanto en agua como en fluidos biológicos, actúan favoreciendo la aparición de focos cancerígenos o acelerando el crecimiento de los ya existentes.

El níquel también puede presentar actividad mutagénica, ya que puede actuar a nivel de la ADN polimerasa, alterando la replicación del mismo, originar mitosis aberrantes y alterar la estructura del ADN (SEN y COSTA, 1986; SORIA y col., 1995; SUNDERMAN, 1984).

2.3.2.8. Plomo.

Los efectos tóxicos del plomo son bien conocidos desde muy antiguo. Hipócrates, en el 400 a.C., describió la enfermedad provocada por su presencia en el organismo y la denominó "saturnismo". Dicha enfermedad era conocida entre los romanos como "plumbismo". GRANDJEAN (1978) afirmó que el plomo es uno de los mayores problemas sanitarios del mundo. Este metal es el contaminante inorgánico alimentario y ambiental sobre el que más consideraciones legales se han escrito, junto con el cadmio y el mercurio (REILLY, 1991).

El plomo está habitualmente presente en nuestra dieta, bien como componente natural, bien como contaminante accidental adquirido durante su procesamiento. La Organización Mundial de la

Salud (O.M.S.) establece la ingesta semanal de plomo potencialmente tolerable para un adulto en 3 mg (430 $\mu\text{g}/\text{día}$). Sin embargo, la ingesta semanal media no alcanza este valor (en el caso de adultos, 200-300 μg) (DE ZUANE, 1990; REILLY, 1991; TSUCHIYA, 1979). El agua de bebida contribuye a esta ingesta diaria en unos 20 $\mu\text{g}/\text{día}$, representando un 10-20% del total ingerido (TSUCHIYA, 1979).

El plomo está presente prácticamente en todo el organismo. Su contenido corporal depende de la edad, profesión y raza. Se ha estimado este contenido para un hombre blanco de 70 kg que no ha estado expuesto a grandes dosis de plomo en 100-400 mg (1'7 $\mu\text{g}/\text{g}$ de tejido). El 92% se encuentra almacenado en hueso constituyendo la fracción no intercambiable del plomo y el 8% restante constituye la fracción intercambiable, encontrándose en sangre y tejidos blandos (REILLY, 1991; TSUCHIYA, 1979).

El plomo puede absorberse por inhalación o por ingestión. La absorción por esta última vía es muy pequeña, tan sólo el 10%; en niños este porcentaje es mucho mayor. La absorción depende de distintos factores: estados carenciales de hierro y calcio, presencia de vitamina D y dieta alta de hidratos de carbono y baja de proteínas, aumentan la absorción del plomo (REILLY, 1991; TSUCHIYA, 1979).

El plomo absorbido pasa a sangre, donde se une a eritrocitos, distribuyéndose a los tejidos y órganos de reserva (esqueleto, donde se intercambia por el calcio, y tejidos blandos). Puede

atravesar la placenta y almacenarse en el feto (PFEIFFER y GONTHIER, 1988; REILLY, 1991; TSUCHIYA, 1979).

Las vías de excreción del plomo son: heces (90% de plomo ingerido), orina (3/4 del 10% absorbido), cabello, sudor, uñas, leche y secreciones gastrointestinales (REILLY, 1991; TSUCHIYA, 1979).

El plomo perteneciente a la fracción intercambiable tiene un tiempo de semivida de 19 - 21 días; sin embargo, el perteneciente a la fracción no intercambiable es de unos 20 años (TSUCHIYA, 1979).

PFEIFFER y GONTHIER (1988) estiman que una concentración plasmática de 0'4 mg/L supone la concentración umbral, traspasada la cual comienzan a manifestarse los signos y síntomas característicos de la intoxicación por plomo.

En caso de intoxicación aguda, los trastornos observados se centran principalmente en el tracto gastrointestinal, produciéndose anorexia, dispepsia, constipación y cólico con intenso dolor abdominal que, a veces, puede terminar en un ataque de apendicitis agudo. En niños es más frecuente que la intoxicación se deje sentir a nivel nervioso provocando una encefalopatía (BOUDENE, 1990; CONCON, 1988; DE ZUANE, 1990; LINDNER, 1995; PFEIFFER y GONTHIER, 1988; REILLY, 1991; SORIA y col., 1995; TSUCHIYA, 1979).

En caso de intoxicación crónica, los efectos más graves se localizan en el sistema hematopoyético, sistema nervioso, aparato digestivo y aparato urinario (BOUDENE, 1990; CONCON, 1988; DE ZUANE, 1990; LINDNER, 1995; PFEIFFER y GONTHIER, 1988; REILLY, 1991; SORIA y col., 1995; TSUCHIYA, 1979).

- Sistema hematopoyético - El plomo provoca anemia en el individuo debido al efecto combinado de la inhibición de la síntesis del grupo hemo y del acortamiento de la vida media de los eritrocitos circulantes. La síntesis del grupo hemo se ve inhibida a nivel de varias enzimas. Las enzimas que se ven más afectadas por la acción del plomo son la *ácido δ-aminolevulínico dehidratasa*, que cataliza la formación del porfobilinógeno a partir del *ácido aminolevulínico (ALA)*, y la *hemosintetasa*, que incorpora un átomo de hierro a la estructura de la protoporfirina IX. Cuando los niveles de plomo corporal son muy elevados, también se ven afectadas la *ALA-sintetasa*, que cataliza la síntesis del ALA a partir de glicina y ácido succínico, y la *coproporfirinógeno descarboxilasa*, que transforma el coproporfirinógeno en protoporfirina IX.

- Sistema nervioso - Los daños se producen a nivel central y periférico. A nivel central, en niños es más usual que se desarrolle una encefalopatía, mientras que en adultos los signos y síntomas no son tan graves (deterioro mental, comportamiento agresivo, hipermotilidad, depresión, alteración del sueño, pérdida del apetito, vómitos, dolor abdominal, inestabilidad emocional, gusto metálico, temblores y vértigos).

A nivel periférico, se produce la degeneración de los nervios motores provocando fallos en la coordinación motora, fatiga y atonía muscular, calambres y parálisis de los músculos de manos y pies. La parálisis está causada porque el plomo impide el flujo de calcio a través de la membrana celular (REILLY, 1991).

- Aparato digestivo - Los síntomas y signos que se observan son semejantes a los producidos en caso de intoxicación aguda.

- Aparato urinario - Los daños producidos por el plomo se localizan principalmente en el riñón, ocasionando una degeneración de los túbulos proximales, lo que provoca un daño funcional irreversible caracterizado por aminoaciduria, glucosuria e hiperfosfaturia. También es característico el ataque de gota provocado por un acúmulo de ácido úrico en las articulaciones.

- Esqueleto - Se produce atrofia ósea y articular a consecuencia de la descalcificación del hueso (PFEIFFER y GONTHIER, 1988).

En cuanto a sus posibles efectos cancerígeno y teratogénico, en animales de experimentación sí se ha conseguido reproducirlos; sin embargo, en el hombre no se tiene constancia de ello.

Existen muchos casos descritos en el hombre de intoxicaciones por plomo a causa del agua de bebida. El agua puede disolver el plomo de las cañerías por las que circula, si tiene un pH bajo y

es de naturaleza blanda (DE ZUANE, 1990; LINDNER, 1995; PFEIFFER y GONTHIER, 1988; REILLY, 1991).

2.3.2.9. Cinc.

Es un elemento esencial cuya imprescindibilidad fue descubierta por Bertrand en 1934, y su papel en ciertas patologías humanas por Prasad en 1961 (ARNAUD y FAVIER, 1991).

La recomendación de ingesta de cinc por el NATIONAL RESEARCH COUNCIL (1989) y por el INSTITUTO DE NUTRICION (1991) es de 3 a 5 mg/día en el caso de bebés; de 10 mg/día para niños entre 1 y 10 años; de 15 mg/día para adolescentes y adultos; de 20 mg/día para gestantes y de 25 mg/día para madres lactantes.

El cinc es el elemento traza más abundante en el organismo tras el hierro. El cuerpo contiene alrededor de 2'5 g de cinc, de los que el 30% se encuentra en los huesos y el 60% en los músculos. Otros tejidos ricos son la próstata, cabello, hígado, bazo, páncreas, pulmón y ojos (ARNAUD y FAVIER, 1991; PRASAD, 1985).

Los alimentos más ricos en cinc son: carne, pescado, marisco, cereales y legumbres secas. El agua, sobre todo de manantial y fuentes, contiene poca cantidad. La mucosa intestinal del hombre está adaptada a aportes débiles de dicho metal.

La absorción intestinal es una etapa clave para el metabolismo del cinc, ya que a ella se debe en gran parte la regulación de su concentración en el organismo. Según COUSINS (1985) y LONNERDAL (1989) el mecanismo de absorción se puede dividir en 4 etapas:

- Captación del cinc por las microvellosidades.
- Paso al interior del enterocito, donde parte se fija a metalotioneínas nativas o a proteínas membranas y parte se excreta por la membrana basolateral unido a otras metalotioneínas. Las metalotioneínas del enterocito juegan un papel regulador modificando la rapidez de excreción del cinc. COUSINS (1985) ha demostrado que el nivel de cinc induce la síntesis de las tioneínas nativas.
- Transferencia a sangre por medio de un transportador específico con consumo de ATP.
- Secreción nuevamente al intestino de parte del cinc por medio de un mecanismo Na-dependiente.

La absorción del cinc depende de los otros componentes de la dieta (SANDSTROM y LONNERDAL, 1989): la favorecen las proteínas de origen animal y ciertos glúcidos, tales como la lactosa y la glucosa; mientras que la inhiben el **cobre** (por su unión competitiva a metalotioneínas intestinales), el **hierro no hemínico** (ROSSANDER-HULTEN y col., 1991), los fitatos, el calcio y los folatos.

La distribución del cinc se realiza por medio de varios vectores capaces de captarlo según sus concentraciones y sus afinidades respectivas. Estos vectores son:

- *α -2-macroglobulina* - A esta proteína se une fuertemente el 20% del cinc constituyendo la fracción no intercambiable del elemento; de esta manera los tejidos no pueden disponer del elemento.

- *Albúmina sérica* - Transporta alrededor del 60-65% del cinc.

- *Transferrina* - Transporta el 12%. Este cinc está débilmente unido a ella, por lo que los tejidos pueden disponer muy fácilmente de él. Esta fracción del cinc sérico parece jugar un papel muy importante en su transferencia entre los líquidos extracelulares y las células.

- *Glicoproteína rica en histidina* - Su afinidad por este metal es muy fuerte y, según ciertos autores, transporta más cinc que la seroalbúmina (MORGAN, 1985).

- *Aminoácidos (histidina y cisteína) y citrato* - Esta fracción transporta el 2-3% del cinc únicamente. Está en equilibrio con la fracción proteica intercambiable y juega un papel importante en la excreción urinaria.

Su metabolismo se lleva a cabo en el hígado, donde una vez captado por el hepatocito se une a metalotioneínas o a metaloenzimas, que más tarde serán liberadas al torrente circulatorio. También puede ser liberado el cinc unido a aminoácidos o a la α -2-macroglobulina. Otra parte del cinc

existente en el hígado será liberado al intestino por medio de la bilis.

La excreción se realiza principalmente por vía fecal (cinc no absorbido y cinc de las secreciones salivar, pancreática, gástrica y biliar) pudiendo entrar en un ciclo entero-hepático, produciéndose así la regulación homeostática del mismo (JACKSON y col., 1984). Otras vías secundarias son la renal, sudor, piel y leche.

El cinc desempeña muchas e importantes funciones en el organismo:

- Es un constituyente o cofactor de numerosas enzimas dependientes de cinc (cerca de 200) que participan en el metabolismo de carbohidratos, lípidos, proteínas y ácidos nucleicos. Estas enzimas pueden tener actividad oxidorreductasa, liasa, transferasa, hidrolasa, isomerasa o ligasa. El papel del cinc puede ser estructural, regulador, catalítico o mixto. Si la pérdida de este elemento induce una inactivación de la enzima, entonces su función es reguladora o catalítica; mientras que si puede ser reemplazado por otro metal sin perder la enzima, su actividad, entonces, su función es estructural (VALLEE, 1983).

Así, pues, interviene en el metabolismo de glúcidos a nivel de la glucolisis, gluconeogénesis y ruta de las pentosas fosfato (amilasas, aldolasas, enolasas, fosfofructoquinasa, etc.); en el metabolismo de lípidos y ácidos grasos (fosfolipasa, lecitín-

colesterol-acil-transferasa, lipoproteínlipasa, etc.); en la síntesis de prostaglandinas; en el equilibrio ácido-base (anhidrasa carbónica); en la síntesis del grupo hemo (ALA-dehidrasa); en la eliminación de radicales libres (superóxido dismutasa); en el metabolismo de alcoholes (alcohol deshidrogenasa) y en el metabolismo de ácidos nucleicos (ADN y ARN polimerasas, ARN_t sintetasa, timidínquinasa, ribonucleasa, etc.) (ARNAUD y FAVIER, 1991).

- El cinc también actúa a nivel hormonal a distintos niveles: secreción, actividad, síntesis, estructura de la hormona o del receptor. Juega un papel primordial en el almacenamiento y secreción de la insulina, glucocorticoides, gustina, hormona del crecimiento, etc. (ARNAUD y FAVIER, 1991).

- También interviene en la expresión del material genético, por medio de unas proteínas denominadas dedos de cinc, las cuales penetran en la cadena de ADN en un lugar preciso y abren la cadena para transcribirlo en ARN, por medio de la ARN polimerasa (metaloenzima de cinc) (CHESTERS, 1989; HELBECQUE y HENICHART, 1988).

De todas estas funciones bioquímicas se deduce la esencialidad del cinc en los siguientes procesos fisiológicos:

- * Crecimiento y multiplicación celular.
- * Cicatrización.

- * Integridad cutánea - Por su participación en la síntesis de proteínas y especialmente de colágeno.
- * Metabolismo óseo - Por la acción de la fosfatasa alcalina.
- * Sistema inmunitario - Por su participación en la proliferación de linfocitos T y su maduración mediada por la timulina.
- * Inflamación - Cuando se manifiesta se observa un descenso en la concentración plasmática de cinc.
- * Protección contra los radicales libres.
- * Reproducción - Debido a las hormonas esteroideas.
- * Gusto - En la percepción de este sentido interviene junto al cobre y níquel.
- * Visión - Interviene el cinc en el metabolismo de la vitamina A (retinal retinol deshidrogenasa), en el funcionamiento de los conos y bastones, y en la integridad del nervio óptico.
- * Función cerebral.

Una disminución del aporte de cinc, un aumento de las necesidades, problemas de malabsorción o aumento de las pérdidas, originan una carencia de dicho elemento. Esta carencia se manifiesta por distintos signos clínicos que son función de la gravedad de la enfermedad. En caso de carencia severa se produce la acrodermia enteropática (AGGETT, 1989), enfermedad de transmisión autosómica recesiva no ligada al sexo y que se debe a la ausencia de su receptor intestinal produciendo un fallo en su absorción. Se caracteriza por:

- Diarrea con atrofia de las microvellosidades intestinales.
- Lesiones cutáneas alrededor de la boca, ojos, nariz, zona perianal, genitales y extremidades.
- Alopecia con hipopigmentación, cabellos finos y quebradizos, cuyo crecimiento se paraliza, y disminución de los folículos pilosos.
- Dificultad de cicatrización.
- Anorexia.
- Problemas en la visión nocturna y de los colores, disminución de la agudeza visual y de la atención. Pueden existir lesiones oculares como conjuntivitis, estenosis del conducto lacrimal, degeneración retiniana, etc..
- Retraso en el crecimiento.
- Problemas óseos, sobre todo de calcificación.
- Retraso en la maduración sexual e impotencia.
- Inmunodepresión, sobre todo de la inmunidad con mediación celular. Disminuye el número de linfocitos T, monocitos, polinucleados y la producción de anticuerpos. Sin embargo, aumenta el número de fagocitos.
- Problemas neuropsiquiátricos, como alteración del comportamiento y del sueño, irritabilidad, depresiones, disminución de las facultades intelectuales, etc..

El cinc es un elemento muy poco tóxico y son, por tanto, poco numerosos los casos de intoxicación aguda o crónica descritos. Los efectos tóxicos por vía oral son más frecuentes cuando se produce administración de sales que si se trata de quelatos de cinc, pero dichos efectos son poco importantes (ardor, náuseas,

vómitos, dispepsia, sabor metálico). Efectos tóxicos más importantes se observan en caso de inhalación de óxidos o sales de cinc. Entre los síntomas observados se encuentran: irritación de vías respiratorias, problemas digestivos semejantes a los observados por vía oral, fatiga, palidez, escalofríos, sudores, fiebre, aumento de la seroalbúmina, hiperleucocitosis (DE ZUANE, 1990; LINDNER, 1995; SORIA y col., 1995). Los casos de toxicidad crónica son muy raros (BARUTHIO, 1991b). FOX (1989) observó en caso de sobrecarga de cinc una disminución de la HDL, aumento de la LDL, aumento de la glicemia y disminución del cobre y de la ceruloplasmina.

2.3.3. Revisión bibliográfica de los métodos analíticos.

A continuación se muestra un resumen de los métodos analíticos utilizados para la determinación de los metales pesados objeto del presente trabajo de investigación en muestras de matriz acuosa.

Es de resaltar el auge que en los últimos cuatro años está teniendo la espectroscopia de emisión atómica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP- AES) en detrimento de la espectroscopia de absorción atómica (EAA), debido a ciertas ventajas analíticas que presenta la primera con respecto a la segunda, así como el incremento en el empleo de la espectrometría de masas que utiliza como fuente de ionización un plasma de acoplamiento inductivo (ICP- MS) en el análisis de metales en cantidades ultratrazas, causado a su vez por sus ventajas

analíticas sobre las otras dos citadas técnicas (SLAVIN, 1992; TYLER, 1995). Sin embargo, los métodos oficiales de análisis aprobados por la Unión Europea todavía no recogen estas técnicas (ICP-AES, ICP-MS), mientras que los americanos sí. ICP-AES y EAA son las técnicas instrumentales de elección en la mayoría de los análisis debido a su exactitud, precisión, interferencias mínimas (en E.A.A.), rapidez y relativa sencillez.

Los cuadros 12 a 17 recogen diferentes métodos analíticos utilizados para la determinación de los distintos elementos motivo de este trabajo.

Cuadro n° 12: Métodos espectrofotométricos uv-vis utilizados para la determinación de metales pesados.

| Método | Elemento | Referencias |
|----------------------------|----------|--|
| Espectrofotométrico uv-vis | Cd | AOAC, 1984; APHA, 1992; ESTRADA, 1986; MACCARTHY y col., 1991; MACCARTHY y col., 1995; RODIER, 1981 |
| | Co | MACCARTHY y col., 1993; RODIER, 1981 |
| | Cr | APHA, 1992; BOE, 1990; ESTRADA, 1986; MACCARTHY y col., 1991; MACCARTHY y col., 1993; MACCARTHY y col., 1995; RODIER, 1981 |
| | Cu | AOAC, 1984; APHA, 1992; BOE, 1990; CLEMENT y col., 1995; ESTRADA, 1986; MACCARTHY y col., 1991; MACCARTHY y col., 1993; MACCARTHY y col., 1995; RODIER, 1981 |
| | Fe | APHA, 1992; BOE, 1990; ESTRADA, 1986; MACCARTHY y col., 1991; MACCARTHY y col., 1993; MACCARTHY y col., 1995; RODIER, 1981 |
| | Mn | APHA, 1992; BOE, 1990; ESTRADA, 1986; MACCARTHY y col., 1991; MACCARTHY y col., 1993; MACCARTHY y col., 1995; RODIER, 1981 |
| | Ni | APHA, 1992; MACCARTHY y col., 1991; RODIER, 1981 |
| | Pb | AOAC, 1984; APHA, 1992; ESTRADA, 1986; MACCARTHY y col., 1991; MACCARTHY y col., 1993; RODIER, 1981; SCHNEIDER y HORNING, 1993 |
| | Zn | APHA, 1992; BOE, 1990; ESTRADA, 1986; MACCARTHY y col., 1991; MACCARTHY y col., 1993; RODIER, 1981 |

Cuadro n° 13: Métodos voltamétricos utilizados para la determinación de metales pesados.

| Método | Elemento | Referencia |
|--------------|-------------------------|---|
| Voltamétrico | Cd | AOAC, 1984; ESTRADA, 1986; MACCARTHY y col., 1993; RODIER, 1981 |
| | Co | ZHANG, 1991 |
| | Cr | BOUSSEMARY y col., 1992; BOUSSEMARY y VAN DEN BERG, 1994; CLEMENT y col., 1995; MACCARTHY y col., 1991 |
| | Cu | CARRERA y col., 1991; FARIAS y col., 1992; MACCARTHY y col., 1991; MACCARTHY y col., 1995; ZHANG y FU, 1991 |
| | Fe | GAO y col., 1991; MACCARTHY y col., 1991; MACCARTHY y col., 1995 |
| | Mn | LABUDA y col., 1989; MACCARTHY y col., 1995 |
| | Ni | FARIAS y col., 1993; MACCARTHY y col., 1991; ZHANG y col., 1991 |
| | Pb | AOAC, 1984; CLEMENT y col., 1995; ESTRADA, 1986; RODIER, 1981; WANG y col., 1993 |
| | Zn | ESTRADA, 1986; MACCARTHY y col., 1995; MARQUES y CHLERICE, 1991; RODIER, 1981 |
| | Cd, Cu, Pb y Zn | CLEMENT y col., 1995; MACCARTHY y col., 1991; MACCARTHY y col., 1995 |
| | Cd, Cu y Pb | KOUNAVES y col., 1994; MACCARTHY y col., 1991 |
| | Cd, Cu, Fe, Mn, Ni y Pb | MARIN y col., 1993 |
| | Cu y Pb | CLEMENT y col., 1995; GIL y OSTAPCZUK, 1994; MACCARTHY y col., 1995 |
| | Cu y Ni | DORAT y col., 1993 |
| | Cd, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn | MACCARTHY y col., 1995 |
| | Co y Ni | ZHANG y col., 1989 |

Cuadro n° 14: Métodos fluorimétricos utilizados para la determinación de metales pesados.

| Método | Elemento | Referencia |
|--|---------------------|---|
| Espectrofluorimétrico | Cd | MACCARTHY y col., 1991; MACCARTHY y col., 1995 |
| | Co | MACCARTHY y col., 1991 |
| | Cr | PAL y col., 1989 |
| | Cu | MACCARTHY y col., 1991 |
| | Fe | MORI y col., 1989 |
| | Mn | IGARASHI y YOTSUYANAGI, 1993; MACCARTHY y col., 1993; MACCARTHY y col., 1995; PAL y col., 1990; ZHANG y col., 1993a |
| | Zn | COMPANO y col., 1991; FERNANDEZ y col., 1992; NOWICKI y col., 1994 |
| Quimioluminiscente | Cd | MACCARTHY y col., 1995 |
| | Co | MACCARTHY y col., 1991; MACCARTHY y col., 1993 |
| | Cr | GAMMELGAARD y col., 1992; KAMIDADE y col., 1989; MACCARTHY y col., 1995; WILLIAMS y col., 1989 |
| | Cu | COALE y col., 1992; MACCARTHY y col., 1991; MACCARTHY y col., 1995 |
| | Fe | ELROD y col., 1991; MACCARTHY y col., 1991; OBATA y col., 1993 |
| | Mn | CHAPIN y col., 1991; MACCARTHY y col., 1991 |
| | Ni | MACCARTHY y col., 1991; MACCARTHY y col., 1995 |
| Espectroscópico de fluorescencia atómica | Pb | BOL'SHOV y col., 1989; CHEAM y col., 1992; CHEAM y col., 1994 |
| | Cd, Cu, Pb y Zn | MACCARTHY y col., 1991 |
| Espectroscópico de fluorescencia de RX | Cr | MACCARTHY y col., 1993 |
| | Mn | ECKERT y col., 1989 |
| | Cr, Cu, Ni y Pb | CLEMENT y col., 1995 |
| | Co, Cu, Fe, Ni y Pb | LAY y HO, 1993 |
| | Cr, Cu, Fe y Pb | MACCARTHY y col., 1995 |

Cuadro n° 15: Métodos espectrofotométricos A.A. utilizados para la determinación de metales pesados.

| Método | Elemento | Referencia |
|--|-----------------------------|---|
| Espectrofotométrico de absorción atómica | Cd | AOAC, 1984; APHA, 1992; BOE, 1990; ESTRADA, 1986; MA y col., 1992; MACCARTHY y col., 1993; OHTA y col., 1990; RODIER, 1981 |
| | Co | APHA, 1992; MACCARTHY y col., 1991; MACCARTHY y col., 1995; RODIER, 1981; SPERLING y col., 1991 |
| | Cr | APHA, 1992; APTE y col., 1991; BOE, 1990; ESTRADA, 1986; MACCARTHY y col., 1995; RODIER, 1981; SHAH y DEVI, 1990; SPERLING y col., 1992a; SPERLING y col., 1992b; SUBRAMANIAN, 1988 |
| | Cu | AOAC, 1984; APHA, 1992; BOE, 1990; MACCARTHY y col., 1993; MACCARTHY y col., 1995; RODIER, 1981; SANTELLI y col., 1994 |
| | Fe | APHA, 1992; BOE, 1990; ESTRADA, 1986; RODIER, 1981 |
| | Mn | APHA, 1992; BOE, 1990; HULANICKI y col., 1990; LAN y ALFASSI, 1994; MACCARTHY y col., 1991; MACCARTHY y col., 1993; MACCARTHY y col., 1995; RODIER, 1981 |
| | Ni | AOAC, 1984; APHA, 1992; BOE, 1990; MACCARTHY y col., 1993; RODIER, 1981; SHIJO y col., 1991; STURGEON y col., 1989 |
| | Pb | AOAC, 1984; APHA, 1992; BOE, 1990; CHEN y col., 1994; GRANADILLO y col., 1993; MACCARTHY y col., 1995; RODIER, 1981; RURET y col., 1989; SEKERKA y LECHNER, 1991; SHIOWATANA y MATONSEK, 1991; YAN y NI, 1991 |
| | Zn | AOAC, 1984; APHA, 1992; BOE, 1990; CHUANG y HUANG, 1994; ESTRADA, 1986; LAN, 1993; RODIER, 1981; ZHANG y col., 1993b |
| | Cd, Cu y Zn | LIU y INGLE, 1989a; LIU y INGLE, 1989b |
| | Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni y Pb | ELCI y col., 1992 |
| | Cd y Pb | MACCARTHY y col., 1995; YEBRA-BIURRUN y col., 1991 |
| | Cd, Cu, Pb y Zn | SUTTLE y WOLFF, 1992 |
| | Cu, Pb y Zn | MACCARTHY y col., 1995 |
| | Cu, Fe y Zn | MACCARTHY y col., 1995 |
| | Cd, Cu, Fe, Pb y Zn | MAQUISIRA y col., 1994 |
| | Cd, Cu y Pb | MA y col., 1994; MACCARTHY y col., 1995 |
| | Cu y Ni | DONAT y col., 1993 |
| | Cd, Cu, Fe, Mn, Ni y Pb | MARIN y col., 1993 |
| | Cd, Co, Cr, Cu, Ni y Pb | MACCARTHY y col., 1991 |
| | Co, Ni y Zn | MACCARTHY y col., 1991 |

Cuadro n° 16: Métodos espectrofotométricos de A.A. e I.C.P. utilizados para la determinación de metales pesados.

| Método | Elemento | Referencia |
|--|-------------------------------------|--|
| Espectrofotométrico de absorción atómica | Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn | KINGSTON y col., 1978 |
| | Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn | STURGEON y col., 1980 |
| | Cd y Cu | CLEMENT y col., 1995; MACCARTHY y col., 1995 |
| | Cr, Cu y Mn | CLEMENT y col., 1995 |
| | Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn | TENORIO, 1987 |
| Espectrofotométrico de emisión atómica ICP | Cd | APHA, 1992 |
| | Co | APHA, 1992; CLEMENT y col., 1995 |
| | Cr | APHA, 1992; MACCARTHY y col., 1991; MACCARTHY y col., 1995 |
| | Cu | APHA, 1992; MACCARTHY y col., 1993 |
| | Fe | APHA, 1992 |
| | Mn | APHA, 1992 |
| | Ni | APHA, 1992 |
| | Pb | APHA, 1992; REMIER y MIYAZAKI, 1992 |
| | Zn | APHA, 1992; VALDES-HEVIA y col., 1994 |
| | Cd, Cu, Fe, Mn, Ni y Zn | PORTA y col., 1992a |
| | Cd, Cu y Ni | LAN y YANG, 1994 |
| | Cd, Cu, Pb y Zn | BENDA y col., 1993; VERMEIREN y col., 1990 |
| | Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn | MACCARTHY y col., 1991 |
| | Cd, Cu, Fe, Mn, Ni y Zn | PORTA y col., 1992b |
| | Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn | MACCARTHY y col., 1995; SCHRAMMEL y col., 1993 |

Cuadro n° 17: Otros métodos analíticos (espectroscópicos, activación neutrónica, cromatográficos y potenciométricos) utilizados para la determinación de metales pesados.

| Método | Elemento | Referencia |
|---|-------------------------------------|---|
| Espectrofotométrico de emisión atómica MIP | Co, Fe y Ni | DREWS y col., 1990; RIGIN, 1993 |
| Espectrométrico de masas con acoplamiento ICP | Co, Cu, Fe y Zn | BEAUCHEMIN y BERMAN, 1989; VANHOE y col., 1989 |
| | Pb | MACCARTHY y col., 1995 |
| | Co, Fe, Mn y Ni | ROSENBERG y col., 1994 |
| | Cd, Cu y Pb | MACCARTHY y col., 1995 |
| | Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn | BALARAM, 1993 |
| Activación neutrónica | Cd | CLEMENT y col., 1995; MACCARTHY y col., 1993 |
| | Cr | LANG y col., 1991 |
| | Cd, Co, Cu, Mn y Zn | CLEMENT y col., 1995 |
| Cromatografía iónica | Cr | MACCARTHY y col., 1991; MACCARTHY y col., 1993 |
| HPLC - UV | Co, Fe y Ni | CLEMENT y col., 1995; MACCARTHY y col., 1991; MACCARTHY y col., 1995 |
| | Cr | MACCARTHY y col., 1995 |
| | Cu, Ni, Pb y Zn | PAULL y col., 1994 |
| | Co, Cu y Zn | MACCARTHY y col., 1995 |
| | Co y Cu | MACCARTHY y col., 1993 |
| Cromatografía de gases | Cr | MACCARTHY y col., 1991; MACCARTHY y col., 1995 |
| | Ni | MACCARTHY y col., 1991 |
| | Pb | MACCARTHY y col., 1993; MACCARTHY y col., 1995 |
| Electroforesis capilar | Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn | MACCARTHY y col., 1995 |
| Potenciométrico con electrodos selectivos | Cu | CLEMENT y col., 1995; DE MARCO, 1994; HOYER, 1991; MACCARTHY y col., 1991 |

2.4. TRATAMIENTO DE LAS AGUAS.

Los diversos tratamientos a que son sometidas las aguas superficiales tienen como principal objetivo el mantenimiento de su calidad, es decir, la conservación de su fauna y flora natural y su adecuación para los distintos fines a que las destine el hombre (abastecimiento público, industrial, baño, vida acuática, agrícola, etc.).

La fijación de los objetivos de calidad debe asegurar en el agua de un río una pureza compatible con el uso que se va a hacer de ella.

El tratamiento necesario dependerá de la concentración de contaminantes, del tipo de los mismos (biodegradables y biorresistentes) y de las exigencias o necesidades de calidad.

2.4.1. Tratamiento de las aguas de consumo: potabilización.

Las aguas potables de consumo público pueden tener dos orígenes: subterráneo (acuíferos) y superficial (fluvial, lacustre, etc.). Su elección dependerá de la disponibilidad en cantidad y/o calidad de las mismas. Cuando la elección es posible se deben considerar una serie de factores, entre los que se encuentran la temperatura, la materia orgánica, la materia en suspensión, el color, el sabor, el olor, la mineralización, el

oxígeno disuelto y el contenido biológico (plancton, bacterias, gérmenes patógenos, etc.).

En el cuadro n° 18 aparecen las principales diferencias entre las aguas superficiales y subterráneas:

Cuadro n° 18: Diferencias entre aguas superficiales y subterráneas (DEGREMONT, 1979).

| Características Examinadas | Aguas Superficiales | Aguas Subterráneas |
|---|---|---|
| Temperatura | Variable según la estación del año | Relativamente constante |
| Materia en suspensión | Variable | Baja o nula |
| Mineralización | Variable en función del terreno, precipitaciones, vertidos | Sensiblemente más constante y suele ser mayor |
| Fe ²⁺ y Mn ²⁺ disueltos | Generalmente ausentes, salvo en el fondo de cauces en estado de eutrofización | Generalmente presentes |
| CO ₂ agresivo | Generalmente ausente | Generalmente presente en gran cantidad |
| Oxígeno disuelto | Normalmente próximo a saturación | Normalmente ausencia total |
| Amoníaco | Presente en aguas contaminadas | Presencia frecuente sin indicar contaminación |
| H ₂ S | Ausente | Normalmente presente |
| Sílice | Contenido moderado | Contenido normalmente elevado |
| Nitratos | Poco abundantes | Contenido a veces elevado |
| Elementos vivos | Bacterias, virus y plancton | Frecuentes ferrobacterias |

La potabilización va encaminada a la eliminación de forma absoluta de los productos tóxicos, bacterias y gérmenes patógenos existentes en el agua y a la reducción de los microcontaminantes, minerales y orgánicos, hasta los niveles - como mínimo - indicados en el REAL DECRETO 1138/1990 (BOE, 1990).

Este tratamiento también va dirigido a proteger la red de distribución de efectos tales como la corrosión y las incrustaciones.

Los contaminantes pueden deberse a dos causas:

- Natural - Disolución de las rocas y minerales que constituyen el terreno por el que atraviesa.

- Artificial - Vertido de aguas residuales domésticas y/o industriales, aguas de lluvia o de regadío, o bien, por contaminación accidental.

A continuación se muestran los principales procedimientos empleados en el tratamiento de las aguas potables (AWWA, 1975; DEGREMONT, 1979; GERMAIN y col., 1982).

A. Tratamientos efectuados en la toma de agua.

A.1. Desbaste - Tiene por efecto eliminar las materias de gran tamaño que pueden dificultar los restantes tratamientos. Consiste en un **desbaste grosero** (elimina partículas cuyo tamaño oscile entre 8 - 10 cm), un **desbaste fino** (elimina partículas cuyo diámetro oscila entre 25 - 40 mm), un **tamizado** (si el agua arrastra hojas o hierbas es necesario llevarlo a cabo reteniendo así partículas cuyo tamaño sea superior a 1 - 5 mm) y un **desarenado** (necesario si el agua ha de transportarse por una tubería o canal de gran longitud, si ha de efectuarse un bombeo

o si existe riesgo de que los aparatos de tratamientos siguientes se vean afectados por la presencia de arena).

A.2. Pretratamiento con cloro - Se emplea cloro o uno de sus compuestos (hipocloritos o dióxido de cloro), al igual que el desarenado, en aguas brutas ricas en materia orgánica y plancton que tengan que recorrer tuberías de gran longitud; se realiza para evitar reducciones del caudal, debido a un crecimiento masivo de plancton en las paredes de las tuberías, o bien, para evitar que bacterias sulfato-reductoras o ferruginosas ataquen ciertos tipos de tuberías, aumentando de forma elevada el contenido en hierro del agua.

B. Precloración.

Se realiza siempre previa a la decantación para obtener un agua de mejor calidad, más filtrable y cristalina. Con este tratamiento se consigue la oxidación de los iones Fe^{2+} y Mn^{2+} , la transformación de amoníaco en cloramina, la oxidación de los nitritos a nitratos y la actuación sobre la materia orgánica oxidable y los microorganismos.

C. Aireación.

Este tratamiento es necesario en caso de aguas que contienen gases en exceso (H_2S , O_2 o CO_2), o bien, en aguas que presentan una baja concentración de oxígeno. En el primer caso, se consigue eliminar esos gases que pueden conllevar problemas posteriores:

por ejemplo, la presencia de oxígeno a sobresaturación puede acarrear problemas en la decantación y filtración; a su vez, el CO_2 en exceso da lugar a aguas agresivas. En el segundo caso, al disolverse el oxígeno de la atmósfera se consigue un efecto similar al observado con la precloración.

D. Clarificación.

Este tratamiento va dirigido a eliminar la materia en suspensión (partículas coloidales de pequeño diámetro y de gran estabilidad debida a la carga neta superficial negativa).

Primeramente, se desestabilizan dichas partículas coloidales neutralizando sus cargas negativas y, a continuación, se forma un precipitado por la aglomeración de los coloides descargados. Este proceso se conoce como **coagulación**. Para ello se añaden unas sustancias, denominadas **coagulantes**, que son principalmente sales de Al^{3+} , Fe^{3+} o polielectrolitos catiónicos. Es importante la optimización de la dosis de coagulante y del pH de coagulación, ya que se han de neutralizar totalmente los coloides previamente a la precipitación del coagulante en forma de hidróxido metálico. Ese precipitado se conoce como **flóculo**.

La siguiente etapa es la **floculación**, la cual consiste en el aumento de volumen, peso y cohesión del flóculo formado. Se favorece el engrosamiento del flóculo por medio de una recirculación de fangos; de esta manera ponemos en contacto el agua con los precipitados ya formados. También se favorece el

proceso con una agitación homogénea y lenta del conjunto, con el fin de aumentar la posibilidad de que las partículas coloidales, descargadas eléctricamente, se encuentren con una partícula de flóculo. Otra forma de mejorar el proceso, consiste en añadir unas sustancias, denominadas **floculantes**, que actúan a nivel de velocidad de reacción o para aumentar la calidad del flóculo. Los floculantes más utilizados son: sílice activada, alginatos (sobre todo para flocular sales férricas), almidones, poliacrilamidas y poliaminas.

En tercer lugar, se lleva a cabo la eliminación de las partículas granulares y de los flóculos formados. Puede efectuarse por decantación o flotación y posterior filtración.

Existen dos modalidades de clarificación en función del estado del agua:

D.1. Coagulación total, floculación, decantación y filtración -

Se aplica a las aguas que presentan una o varias de las características siguientes:

- * Contenido de materia en suspensión que exceda de 20 a 40 g/m³ durante todo o parte del año.
- * Color superior a 30 mg/L de Pt-Co.
- * Contenido elevado de materia orgánica.
- * Contenido de metales pesados superior a la concentración máxima recomendada.
- * Presencia abundante, aunque sea temporal, de plancton.

Este es el tratamiento más empleado y es compatible con el empleo simultáneo de tratamientos complementarios, como son la desferrización, desmanganización o afinamiento.

En algunos casos, en los que el contenido en materia orgánica es elevado y coincide con una cantidad de hierro considerable puede ser necesario efectuar una doble coagulación-floculación-decantación a pH diferentes.

D.2. Clarificación por coagulación parcial, floculación y filtración - Este tratamiento se emplea en aguas poco contaminadas, con baja concentración de hierro, manganeso, materia en suspensión ($< 20-40 \text{ g/m}^3$) y poco color.

También se puede emplear en aguas poco contaminadas que estén fuertemente coloreadas o que presenten un contenido apreciable de hierro o manganeso (*éste es el caso de las aguas del río Arlanzón*); pero ha de ir precedida de una *ozonización* para conseguir la oxidación más o menos completa del hierro y manganeso.

E. Desinfección.

Tiene como objetivo obtener agua, de forma continua exenta de gérmenes patógenos y parásitos, conforme a las normas y a los ensayos oficiales basados en el análisis de coliformes, espectrococos fecales y *Clostridium sulfito-reductores*.

Como desinfectantes más habituales se utilizan:

- Cloro, hipoclorito sódico e hipoclorito cálcico - Se puede utilizar esta metodología si el agua que se desea desinfectar no contiene materia orgánica o contaminantes químicos que confieran mal sabor al agua. La acción del cloro está muy influenciada por el pH; cuanto mayor es el pH, mayor es la dosis de cloro residual que debe mantenerse para obtener la misma eficacia, con un mismo tiempo de contacto.

- Cloraminas - Reducen o eliminan los sabores que podrían encontrarse en un tratamiento con cloro únicamente.

- Dióxido de cloro - Elimina sistemáticamente la formación de clorofenol, pero no tiene efecto sobre otros muchos sabores, por ejemplo lodo o tierra. Por tanto, sólo es recomendable su utilización cuando el único sabor que pueda producirse es debido al clorofenol.

- Ozono - Se considera como el mejor desinfectante, ya que su potente efecto oxidante le permite actuar sobre virus, sabores, color y ciertos microcontaminantes. Al contrario que el cloro, la dosis de ozono no depende del pH del medio. Sin embargo, debe tenerse en cuenta el posible desarrollo de plancton en las paredes de las tuberías, ya que al no encontrarse ningún desinfectante residual, como en el caso del cloro y derivados, proliferan y pueden producirse, de nuevo, malos sabores. Por ello, posterior a la ozonización se realiza con frecuencia una

inyección, en dosis muy pequeñas, de un desinfectante residual persistente, a fin de evitar estas proliferaciones.

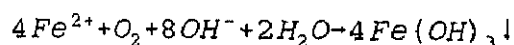
F. Tratamientos específicos de eliminación y corrección de aguas naturales.

F.1. Eliminación de hierro y manganeso - Su presencia en el agua es indeseable debido a que le confieren color, olor y sabor desagradables, favorecen el desarrollo de microorganismos (ferrobacterias y otras bacterias heterótrofas), pueden ocasionar posibles corrosiones u obstrucciones en el sistema de distribución y manchas en la ropa lavada por la deposición de los precipitados de dichos metales. También es necesario controlar su concentración para evitar sus efectos tóxicos ya descritos en los apartados 2.3.2.5. y 2.3.2.6..

Los procesos de tratamiento empleados en el control de la deposición de hierro y manganeso son los siguientes:

F.1.1. Tratamiento por oxidación y filtración: Aireación-filtración con o sin decantación -

* Eliminación de hierro - La oxidación del Fe^{2+} por el oxígeno depende de varios factores, entre ellos: temperatura, pH, concentración de hierro y oxígeno disuelto. La reacción que tiene lugar es:

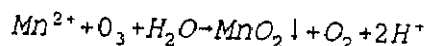
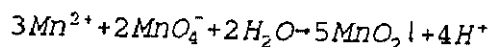
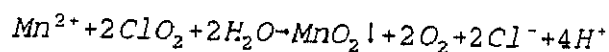


De ello se deduce que la oxidación será más rápida cuanto más elevado sea el pH y más cerca de la saturación de oxígeno esté el agua.

El tratamiento sin decantación se refiere a aguas brutas cuyo contenido máximo en hierro sea de 5 mg/L y que no presentan otras características desfavorables: manganeso, color, turbidez, ácidos húmicos, tolerándose, no obstante, un pequeño contenido en amoníaco y una agresividad carbónica moderada. Mientras que el tratamiento con decantación, situada entre la aireación y la filtración, se emplea en aguas brutas con elevada concentración de hierro, que dan lugar a un volumen excesivo de precipitado, o en aguas que presentan color, turbidez, ácidos húmicos, agentes que den lugar a complejos, y que impliquen la adición de un coagulante [FeCl_3 ó $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$].

* Eliminación de manganeso - Cuando un agua bruta contiene manganeso, suele haber también presencia de hierro. Los procesos de desferrización generalmente son insuficientes para eliminar eficazmente el manganeso. La precipitación en forma de hidróxido o la oxidación con oxígeno sólo serían posibles en el caso de un pH demasiado alcalino (> 9'5); a veces es posible la oxidación con cloro, pero debe haber un fuerte exceso de cloro, que debe neutralizarse seguidamente.

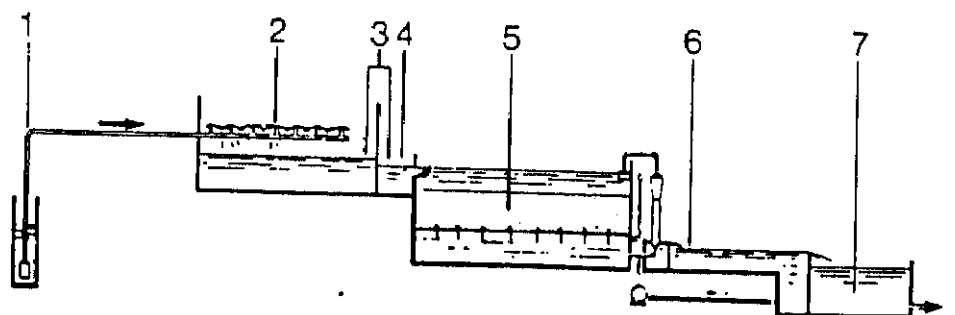
Por el contrario, se obtiene una oxidación suficientemente rápida con MnO_2 , KMnO_4 u ozono:



La dosis de oxidante depende del pH del medio, tiempo de contacto, presencia de sedimentos anteriores, contenido de materia orgánica, etc..

En las figuras X y XI se muestran dos ejemplos de instalaciones para eliminación de hierro y manganeso por gravedad (DEGREMONT, 1979).

Figura X: Eliminación de Fe y Mn en estación abierta por aireación-filtración (DEGREMONT, 1979).

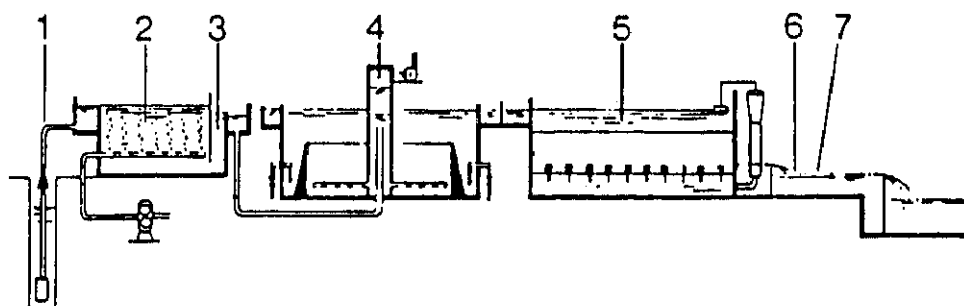


- 1 - Bombeo a distancia de agua bruta y precloración eventual.
- 2 - Aeración y eliminación de CO_2 por pulverización.
- 3 - Corrección eventual de pH (a efectuar antes o después de oxidación completa, según el caso; el punto de inyección exacto se determinará, por lo tanto, durante la explotación).
- 4 - Coagulante y/o floculante eventuales. Complemento de oxidación con KMnO_4 si el agua contiene manganeso.
- 5 - Filtro de arena (o, eventualmente, bicapa), por gravedad.
- 6 - Desinfección con cloro.
- 7 - Depósito de agua tratada.

N. B. Para aguas que contengan manganeso, la aeración (en 2) y el complemento de oxidación (en 4) pueden sustituirse por un pretratamiento con ozono

* Oxidación y filtración asociado a descarbonatación - La descarbonatación con cal, que produce un pH elevado, favorece la eliminación de hierro y manganeso. La precipitación de carbonato férrico es prácticamente total a pH = 8'2 y la del hidróxido ferroso a pH = 10'5.

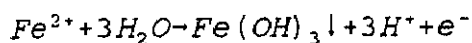
Figura XI: Eliminación de Fe y Mn en estación abierta por aireación-decantación-filtración (DEGREMONT, 1979).



- | | |
|--|---|
| 1 - Bombeo de agua bruta. | 4 - Floculación, clarificación, desferrización. |
| 2 - Aeración. | 5 - Filtración. |
| 3 - Inyección de coagulante y, eventualmente, ayudante. En caso necesario, ajuste del pH y complemento de oxidación con KMnO_4 o ClO_2 . | 6 - Corrección del pH eventual. |
| | 7 - Desinfección. |

N B. Para aguas que contengan manganeso, la aeración (en 2) y el complemento de oxidación (en 3) pueden sustituirse por un pretratamiento con ozono

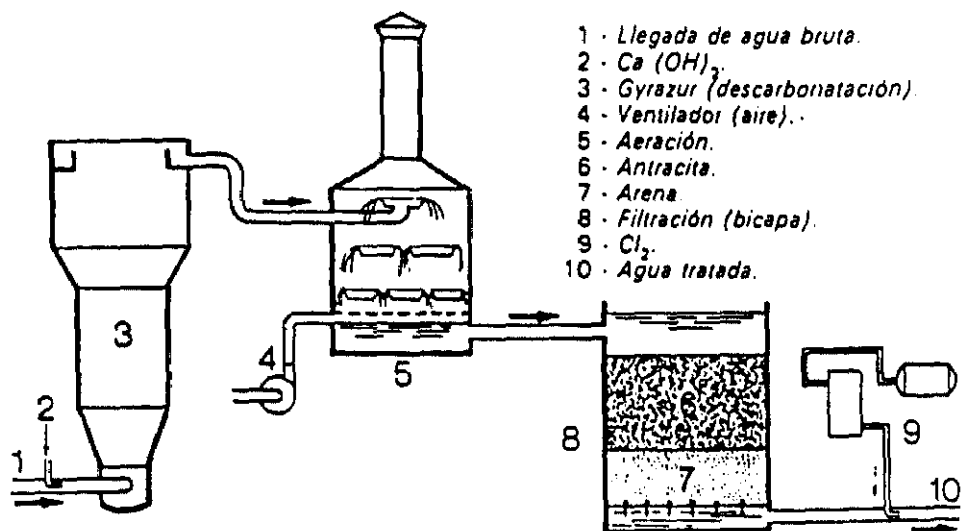
En presencia de un potencial redox elevado el Fe(II) disuelto puede precipitar en forma de hidróxido férrico:



Para el manganeso, los valores del pH de precipitación son del orden de 9'2 para el carbonato y de 11'5 para el hidróxido. Por tanto, una descarbonatación parcial, a pH próximo a 8'0, puede producir una desferrización completa; en aparatos de descarbonatación catalítica (Gyrazur) se consigue, con el mismo pH, una eliminación suficiente de manganeso.

En la figura XII se muestra un ejemplo de instalación a presión:

Figura XII: Descarbonatación parcial-aireación-filtración (DEGREMONT, 1979).



* Oxidación y filtración a través de magnesia en polvo y tierra de diatomeas - Este procedimiento consiste en introducir magnesia en polvo (MgO) en el agua bruta, después de una aireación y posteriormente se efectúa una filtración a través de tierra de diatomeas.

La acción de la magnesia es a tres niveles:

- Adsorción de Fe^{2+} .
- Precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y FeCO_3 .
- Catálisis de la oxidación del hierro con oxígeno.

Este procedimiento no se ha utilizado, generalmente, en grandes instalaciones.

F.1.2. Filtración a través de materiales especiales -

* Intercambiadores iónicos - Son útiles para eliminar pequeñas cantidades de hierro y manganeso. Eliminan también otros cationes (Mg, Ca, ...). Su uso es raro.

* Materiales recubiertos de MnO_2 - Se utilizan las zeolitas o arenas verdes enriquecidas con MnO_2 , funcionando como intercambiadores de electrones: el MnO_2 oxida el Fe^{2+} y Mn^{2+} , los cuales precipitan y son retenidos por la masa filtrante, y se reducen a su vez en forma de sesquióxido Mn_2O_3 . El MnO_2 se regenera seguidamente, de forma continua o discontinua, con KMnO_4 . Se aplica solamente a pequeñas instalaciones.

* Carbón activo - Sólo se consigue la retención total del hierro y del manganeso tras aplicar un oxidante potente, como el ozono o el KMnO_4 . Este procedimiento es muy costoso.

F.1.3. Tratamientos biológicos - El metabolismo de algunos microorganismos autótrofos se basa en la oxidación del hierro y del manganeso, en condiciones favorables. Las reacciones son muy rápidas y la eliminación de estos dos elementos es completa. El nitrógeno amoniacal es un elemento esencial de la nutrición bacteriana, por lo que la presencia de amoníaco en el agua bruta favorece este tipo de tratamiento.

En principio, estos tratamientos no difieren esencialmente de la oxidación-filtración que se explicó en el apartado F.1.1..

Esta técnica resulta interesante, sobre todo, cuando el agua bruta contiene simultáneamente hierro, manganeso y amoníaco.

Se utilizan instalaciones de filtración doble: aireación, desferrización en una 1ª etapa, aireación intensiva, eliminación de manganeso en una 2ª etapa de filtración (los microorganismos que oxidan el manganeso sólo pueden desarrollarse cuando es muy pequeño el contenido de hierro). Los filtros fabricados así, con microorganismos, se denominan **filtros secos**.

Es difícil controlar el funcionamiento de estas instalaciones, ya que no se tiene la certeza del desarrollo de los microorganismos.

F.2. Neutralización - Remineralización - Si un agua natural o tratada no se encuentra en equilibrio carbónico y contiene CO₂ agresivo, debe preverse su neutralización.

Esta neutralización se realiza por aireación, por adición de reactivos alcalinos (cal, sosa, carbonato sódico) o por filtración sobre productos alcalinotérreos. Estos tratamientos, con excepción de la aireación, dan lugar a un incremento de la mineralización del agua; si ésta es insuficiente debe efectuarse una mineralización complementaria.

F.3. Descarbonatación - Desendurecimiento - Para reducir la dureza del agua, debido generalmente a un exceso de calcio, puede realizarse un desendurecimiento por:

- Resinas de intercambio iónico - Se aplica exclusivamente a aguas claras o clarificadas.

- Descarbonatación con cal - Se aplica a aguas muy duras y con elevado grado alcalimétrico completo.

F.4. Eliminación de sulfatos y cloruros - Se realiza por electrodiálisis, caso de aguas poco salobres, o por ósmosis inversa, tanto para aguas marinas como para aguas poco salinas.

F.5. Fluoruración y eliminación de flúor - Se considera que un contenido pequeño de flúor en el agua de abastecimiento (0'4 - 1 mg/L) favorece la formación del esmalte dental y protege las piezas dentarias contra la caries; por ello es bueno añadir flúor a las aguas con bajo contenido en el mismo. Los productos más utilizados son Na_2SiF_6 (el más frecuente), H_2SiF_6 y NaF .

Pero también un contenido elevado en flúor puede provocar problemas para la dentadura, produciendo la destrucción del esmalte. De ahí que se deba eliminar, cuando esté en exceso, lo que puede realizarse de las siguientes formas:

- Tratamiento con Ca_3PO_4 - El apatito [$3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaCO_3] y sus derivados intercambian carbonato por flúor transformándose en fluorapatito insoluble.

- Tratamiento con alúmina - Se realiza una filtración sobre la misma.

- Desendurecimiento con cal - Se emplea en aguas con elevado contenido en magnesio, o bien, se enriquece el agua con magnesio. Así se formará hidróxido magnésico, el cual adsorbe el flúor.

- Filtración sobre carbón activo - Poco utilizado por sus inconvenientes (pH muy ácido < 3 y recarbonatación posterior).

- Osmosis inversa - Aplicable en aguas muy mineralizadas.

F.6. Eliminación de nitrógeno y sus compuestos - El amoníaco y los nitritos se oxidan a nitratos por aireación o paso a través de filtros secos, y los nitratos se eliminan por medio de resinas, ósmosis inversa o desnitrificación biológica.

F.7. Eliminación de algas y plancton - Las algas necesitan para su desarrollo luz solar y ácido carbónico libre. Podemos limitar su proliferación disminuyendo la concentración de CO_2 (por medio de cal), disminuyendo el paso de la luz solar (añadiendo carbón activo) o añadiendo alguna sustancia que sea tóxica para ellas (CuSO_4). Sin embargo, el cobre es tóxico también para los peces, y no existe ningún tratamiento que elimine las algas sin perjudicar a los peces.

Para eliminar el plancton se pueden emplear distintos procedimientos:

- Microtamizado - No elimina los elementos de reproducción (esporas y huevos), por ello hay que clorar el agua posteriormente.

- Oxidación - Por medio de los oxidantes desinfectantes descritos anteriormente. Es necesario aplicar un medio de retención mecánico a la salida para eliminar los corpúsculos muertos.

- Tratamiento completo - Para su eliminación completa se ha de realizar una precloración-coagulación.

F.8. Eliminación de la materia orgánica - La materia orgánica se elimina entre un 10-30% por oxidación química o coagulación parcial; entre un 40-70% por coagulación-floculación-decantación, y entre un 75-95% por filtración con carbón activo.

F.9. Desodorización del agua - Los olores y malos sabores del agua pueden deberse al agua en sí (líquidos segregados por algas microscópicas o por la descomposición de vegetales o materia orgánica del suelo, desove de determinados peces, vertidos, etc.); al tratamiento recibido (tras la precloración se pueden originar compuestos que producen mal sabor: clorofenol o tricloruro de nitrógeno) o a las conducciones.

Para eliminar los sabores y olores se recurre a la aireación, al uso de un oxidante energético (ozono, cloro, dióxido de cloro) o al carbón activo.

F.10. Eliminación de microcontaminantes -

* Fenol y compuestos fenólicos - Se pueden eliminar por ozonización, carbón activo o combinación de ambos.

* Hidrocarburos - La mayoría de los mismos se eliminan en el pretratamiento y las trazas restantes por coagulación-floculación-decantación-filtración, los hidrocarburos saturados se eliminan con carbón activo y los policíclicos por ozonización.

* Detergentes - Se eliminan por formación de espuma, evaporación o carbón activo, si su concentración es elevada. También se puede emplear el ozono, el cual elimina gran parte de los detergentes no biodegradables, pero una vez alcanzado el 70-95% se comprueba la presencia de un contenido residual que no

puede destruirse. Otros medios empleados son el carbón activo y su combinación con ozono.

* Pesticidas - Se utiliza carbón activo.

* Metales pesados - Se pueden eliminar por coagulación, no siendo muy eficaz, ya que no elimina níquel, cobalto, manganeso y cromo; elimina sólo un 10% del cinc y un 50% del vanadio y mercurio, mientras que elimina el 100% de plata, plomo y cobre. Otros métodos son el carbón activo en grano y la cloración.

La legislación española clasifica las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable en tres categorías en función del tratamiento al que se someten (ORDEN DE 30 DE NOVIEMBRE DE 1994, BOE, 1994).

Según CATALAN y CATALAN (1987), dichas categorías se corresponden con los siguientes tratamientos:

* A_1 - Estas aguas precisan un tratamiento físico simple, que se corresponde con una filtración rápida y desinfección.

* A_2 - Se someten a un tratamiento físico normal, químico y desinfección, es decir, precloración, coagulación-floculación-decantación-filtración y cloración final.

* A₃ - Estas aguas reciben un tratamiento físico, químico intensivo y desinfección, o sea, cloración al punto de ruptura, coagulación-floculación-decantación-filtración, filtración con carbón activo, ozonización y cloración final.

2.4.2. Tratamiento de las aguas residuales: Depuración.

Estos tratamientos van dirigidos a depurar las aguas residuales urbanas, domésticas e industriales previo a su vertido al medio natural, ya que la autodepuración natural, en general, no es suficiente para mantener el equilibrio ecológico. De esta manera se intenta minimizar la contaminación de las aguas.

Existe todo un conjunto de disposiciones legales referentes a los vertidos de aguas residuales, que se examinarán en el capítulo siguiente, y en los que se exponen los parámetros a controlar, % de reducción, concentraciones, etc., en el efluente previo a su vertido.

La depuración consiste en un conjunto de tratamientos físicos, químicos y biológicos que eliminan la materia en suspensión, sustancias coloidales y sustancias disueltas (minerales u orgánicas). Muchos de estos tratamientos son semejantes a los utilizados en la potabilización. Pero existen pequeñas diferencias, ya que la carga que llevan los efluentes, en la mayoría de los casos, es muy superior; por otra parte, no hay que llevar la eliminación hasta valores tan bajos como en la potabilización.

Los sistemas de depuración de aguas residuales se suelen clasificar en dos grupos, depuración natural o blanda y depuración tecnológica o dura (CRISTOBAL, 1991; DEGREMONT, 1979).

La depuración natural no utiliza o utiliza escasamente medios mecánicos y/o eléctricos para su realización. Se apoya fundamentalmente en una mayor colaboración de los elementos naturales (PAZ y PAZ, 1963; ROBERT, 1992) y se pone en práctica en núcleos de pequeña entidad.

La depuración tecnológica, en cambio, se basa en la utilización de elementos mecánicos y eléctricos que reproducen y agilizan el proceso natural. Estas instalaciones necesitan importantes costes de personal, energía y productos químicos para su explotación. Se aplica en núcleos urbanos importantes e industrias.

A. Depuración natural - Se puede llevar a cabo de dos maneras:

A.1. Aplicación del agua residual directamente al terreno actuando éste como medio receptor - Con este procedimiento se trata de conseguir un proceso biológico aerobio con el que se estabilice la materia orgánica de las aguas residuales. Se necesita que el suelo tenga una aireación suficiente para que se produzcan esas condiciones.

La aplicación puede llevarse a cabo por riego o por infiltración.

- Riego - Es una descarga controlada del agua residual sobre el suelo (franco, arenoso o arenoso-arcilloso). Se puede realizar por aspersión, por gravedad mediante surcos alternados con caballones o por encharcamiento en fajas por curvas de nivel.

- Infiltración - Se aplica en suelos arenosos y franco-arenosos, cuyo tamaño de partícula no sea muy grueso. El vertido penetra, a través del suelo, hasta el acuífero perdiéndose una parte por evaporación. La inyección de los vertidos debe ser intermitente, para que la capacidad de infiltración sea lo más elevada posible. Los periodos de reposo deben oscilar entre 1-20 días, así el oxígeno atmosférico penetra en el suelo y se consiguen las condiciones aerobias necesarias.

A.2. Sistema de lagunaje - Consiste en almacenar el agua residual durante periodos amplios de tiempo en lagunas artificiales hasta la fermentación de la materia orgánica del agua, que conduce finalmente a su depuración. La fermentación puede verificarse en presencia o en ausencia de oxígeno, lo que clasifica las lagunas en:

- Lagunas aerobias - Presentan una profundidad inferior a 1 m, y, por tanto, al existir una abundante presencia de oxígeno dan lugar a la actividad de las bacterias aerobias. Las algas presentes en la laguna suministran el oxígeno necesario gracias a la fotosíntesis.

- Lagunas anaerobias - Aquellas en las que por falta de oxígeno se produce un predominio de actuación de bacterias anaerobias. Presentan una profundidad entre 1 y 2 m. Se diferencian dos zonas: la superior, aerobia, y la inferior, anaerobia.

- Lagunas que incorporan elementos mecánicos - Dichos elementos suministran oxígeno y mantienen en suspensión los fangos activos.

Los sistemas de lagunaje suelen constar de más de una balsa. Generalmente se disponen tres que ejercen papeles de estanque primario (receptor de aguas brutas), estanque secundario y estanque de maduración.

En los dos tipos examinados de depuración natural, es conveniente la instalación de un mínimo de equipos de pretratamiento a la llegada del agua bruta (desbaste, desarenado, desengrasado).

B. Depuración tecnológica - Es un tratamiento muy semejante a la potabilización. Incluye las siguientes operaciones:

- Pretratamiento - Desbaste grosero y fino, desarenado y desengrasado.

- Tratamiento primario - Decantación primaria - Elimina el 90% de materias decantables y el 65% de materia en suspensión; disminuye la DBO₅ alrededor de un 35%.

- Tratamiento secundario - Proceso biológico más decantación secundaria. El proceso biológico puede llevarse a cabo por distintos procedimientos. Los más utilizados son los fangos activos y los lechos bacterianos o percoladores.

* Fangos activos - Consiste en un proceso continuo en el que el agua residual se estabiliza biológicamente en unos tanques o balsas, en las que se mantienen condiciones aerobias. Para ello, el agua penetra en las balsas de activación, donde se mezcla con un fango floculado biológicamente, que contiene los microorganismos encargados de degradar la materia orgánica.

Para que se verifique el proceso, debe haber un equilibrio entre los microorganismos que se mantienen en el tanque y el alimento para ellos contenido en el agua residual, por lo que es necesario regular el caudal de fangos que se introduce en dicho tanque en función de la cantidad de materia que penetra con el agua residual.

La acción metabólica de los microorganismos exige la aportación de oxígeno; la cantidad de oxígeno necesaria depende del caudal de agua y de su carga orgánica.

* Lechos bacterianos - Consisten en unos tanques circulares rellenos de piedras o material sintético formando un filtro con un gran volumen de huecos, destinado a degradar biológicamente la materia orgánica del agua residual.

El agua a tratar se rocía sobre el lecho filtrante formando una película que recubre el material filtrante, que está formado por bacterias, protozoos y hongos alimentados por la materia orgánica del agua residual. Al fluir el agua residual sobre la película, la materia orgánica y el oxígeno son extraídos de ella.

- Tratamiento complementario -

* **Coagulación-floculación-decantación-filtración**, aplicado sobre todo a aguas residuales industriales.

* **Desinfección** - Se utilizan el cloro, dióxido de cloro e hipocloritos. El ozono no se emplea, debido al elevado coste de su instalación. Se eliminan únicamente los gérmenes patógenos.

2.4.3. Tratamiento de los residuos generados en la potabilización y la depuración.

Los residuos generados pueden ser de dos tipos: biogás o gas biológico y fangos o lodos.

Se conoce como **biogás** al gas producido durante uno de los tratamientos de los fangos (digestión anaerobia), cuya

composición es en un 65-70% metano y el resto CO₂ y otros gases inertes.

Se conoce como **fangos** los cuerpos contaminantes y sus productos de transformación, retirados de la fase líquida en cualquier tratamiento de agua, tanto potabilización como depuración, reunidos finalmente en suspensiones más o menos concentradas.

Los fangos se clasifican en función de su origen y de su contenido en materia coloidal hidrófila. En el cuadro n° 19 se muestra la clasificación de los mismos, según DEGREMONT (1979).

La composición de un fango depende, a la vez, de la naturaleza de la contaminación inicial del agua y de los procesos de depuración a los que se sometió. A modo de ejemplo, se incluye el cuadro n° 20, donde se muestra la composición de 5 tipos de fangos de distintas localidades y de diferentes orígenes, según distintos autores. Se puede observar cómo sus composiciones son muy variadas.

Cuadro n° 19: Clasificación de los fangos (DEGREMONT, 1979).

| Principal característica del fango | Origen — Industria | Tratamiento de agua Pretratamiento del fango | Elementos de composición del fango |
|------------------------------------|---|---|---|
| Orgánico hidrófilo | 1. Estaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas (A.R.U.) | Decantación primaria (primario fresco) Decantación primaria + digestión anaerobia (primario digerido) Decantación primaria + biológico (primario + secundario (A.C.T.) fresco) Decantación primaria + biológico + digestión anaerobia (primario + A.C.T. Dig. anaerobia) Aeración prolongada y estabilización aerobia Físico-químico (floculación-decantación) | Matenias orgánicas predominantes: M.O./M.S.: 30 a 80 % — Materias proteínicas a veces muy fermentables — Residuos vegetales o animales — Aceites y grasas animales y a veces minerales — Hidróxidos hidrófilos (Al, Fe) en tratamiento físico-químico — Hidrocarburos (petroquímicos) |
| | 2. A.R. Industrias agrícolas y alimentarias • Carnecarías • Mataderos • Transformación de la papa • Lecherías • Conservas • Establos de ganado porcino (residuos) | 2. Decantación Biológica, y, por tanto: aeración prolongada estabilización aerobia o digestión anaerobia | |
| | 3. A.R. Industrias textiles y químicas orgánicas (y, por tanto, petroquímicas) | 3. Físico-químico (floculación-decantación) | |
| | 4. Todo tratamiento biológico de efluente | 4. Biológico | |
| Aceitoso hidrófilo | 1. A.R. Refinería | — Decantado | — Aceites y grasas minerales — Hidrocarburos — Hidróxidos (Al, Fe) — M.O. biológicos (eventuales) |
| | 2. A.R. Talleres mecánicos (aceites solubles) | — Floculación-decantación/floculación | |
| | 3. A.R. Laminación en frío, metalurgia | — Biológico (refinería) | |
| Aceitoso hidrófobo | A.R. de laminadores siderúrgicos | Decantación | — M.S. densas y sedimentables (cascarilla, óxidos Fe) — Aceites y grasas minerales en gran proporción |
| Mineral hidrófilo | 1. Agua potable y aportación industrial (agua de río o pozo) • Clarificación • Descarbonatación parcial • Efluentes de desmineralización | 1. Físico químico (floculación-decantación) Neutrilización (efluentes) | Predominio de hidróxidos metálicos hidrófilos (Fe, Al, Cr, ...) + materias orgánicas (< 30 % sobre M.S.) + CaCO ₃ (descarbonatación) + CaSO ₄ · 2 H ₂ O (neutrilización H ₂ SO ₄) |
| | 2. A.R. Tratamiento de superficies metálicas • Decapado • Anodizado • Galvanoplastia • Pinturas | 2. Neutrilización + floculación-decantación (eliminación de metales pesados, Cr ⁶⁺) + floculación-decantación | |
| | 3. A.R.I. químico mineral | 3. Id. 1 | |
| | 4. A.R.I. Colorantes — tintes | 4. Id. 1 + biológico eventual | 4. Mineral + orgánico |
| | 5. A.R. Curados | 5. Id. 4 | 5. + grasa animal y materias orgánicas |
| | 6. Tratamiento final global A.R.I. para recirculación | 6. Id. 1 + filtración | |
| Mineral hidrófobo | 1. Aportación industrial — decarbonatación (agua de río o pozo) | Neutrilización — floculación Decantación | Matenias minerales densas Pequeño contenido de hidróxidos hidrófilos (Fe, Al, Mg < 5 % sobre M.S.) Pequeño contenido M.O. (< 5 % sobre M.S.) |
| | 2. Siderurgia — aceria — fundición — lavado de gases | | |
| | 3. Lavadero de carbón | | |
| | 4. Incineración de residuos. Lavado gases de humos | | |
| Fibras | 1. A.R. Papetera | — Decantación / floculación (recuperación de fibras) — Floculación-decantación | Fibras celulósicas + eventualmente se-min, virutas + hidróxidos hidrófilos (contenido más o menos importante) + M.O. biológicos eventuales |
| | 2. A.R. Pasta de papel | — Biológico (eventual) | |
| | 3. A.R. Canonaria | | |

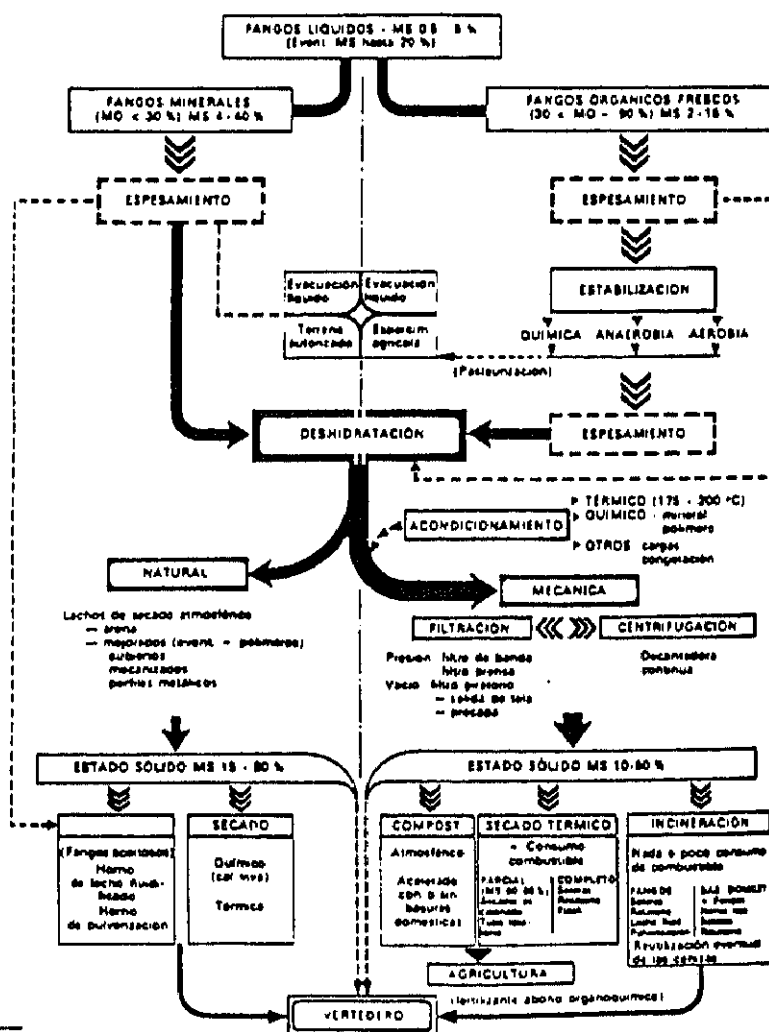
Cuadro n° 20: Composición de algunos fangos (Datos referidos a materia seca).

| Parámetros | Madrid Viveros | Madrid Sur | Lorraine Francia | Languedoc Francia | EEUU (15 ESTADOS) |
|-----------------------------------|----------------|-------------|------------------|-------------------|-------------------|
| pH | 7'3 | 10'3 | - | - | - |
| Humedad (%) | 77'7 | 50'3 | - | - | - |
| % Materia Orgánica Total | 69'0 | 48'8 | - | - | - |
| % Materia Orgánica Oxidada | 24'1 | 35'3 | - | - | - |
| N Total (%) | 3'4 | 1'6 | - | - | 3'9 |
| Amoniaco (%) | - | - | - | - | 0'65 |
| Nitratos (%) | - | - | - | - | 0'05 |
| P ₂ O ₅ (%) | 1'5 | 1'3 | - | - | 2'5 |
| K ₂ O (%) | 0'2 | 0'4 | - | - | 0'4 |
| B (ppm) | - | - | - | - | 77'0 |
| Pb (ppm) | 650'0 | 768'0 | 310'0 | 900'0 | 1360'0 |
| As (ppm) | - | - | - | - | 43'0 |
| Cr (ppm) | 97'0 | 280'0 | 75'0 | 230'0 | 2620'0 |
| Mo (ppm) | 6'0 | 6'0 | - | - | 28'0 |
| Fe (%) | - | - | 1'0 | 2'2 | 1'3 |
| Mn (ppm) | 257'0 | 190'0 | 140'0 | 380'0 | 380'0 |
| Co (ppm) | 4'0 | 4'0 | - | - | 5'3 |
| Ni (ppm) | 72'0 | 55'0 | 46'0 | 100'0 | 320'0 |
| Cu (ppm) | 300'0 | 610'0 | 380'0 | 600'0 | 1210'0 |
| Zn (ppm) | 1560'0 | 1735'0 | 2100'0 | 3000'0 | 2790'0 |
| Cd (ppm) | 7'4 | 13'0 | 8'0 | 50'0 | 110'0 |
| Hg (ppm) | 0'7 | 1'0 | 3'7 | 16'0 | 733'0 |
| Origen | Urbano | Mixto | Urbano | Mixto | Mixto |
| Fuente | INIA (1984) | INIA (1984) | POMMEL (1976) | POMMEL (1976) | EPA (1983) |

Los tratamientos que reciben los fangos son muy diversos, dependiendo el empleo de uno u otro de la composición del fango, estructura (viscosidad, tamaño de partícula, naturaleza del agua), facilidad de deshidratación, fermentabilidad, disponibilidad de terreno y factores económicos, pero todos ellos tienden a reducir su volumen y a reducir su poder de fermentación.

En la figura n° XIII se muestran las distintas líneas de tratamiento de los fangos:

Figura n° XIII: Líneas de tratamiento de fangos (DEGREMONT, 1979).



2.4.4. Estación potabilizadora de Arlanzón.

La estación potabilizadora se encuentra situada en las proximidades de la villa de Arlanzón, a su salida hacia Villasur de Herreros. Por medio de tuberías de gran longitud se recoge el agua del río Arlanzón procedente del embalse de Uzquiza. Tiene un caudal de 1000 L/s ampliable a 2000 L/s. En 1994 esta planta produjo alrededor de 830 L/s de media durante todo el año, lo que supone un consumo de entre 400 y 420 L por habitante y día, el cual sufre significativas variaciones a lo largo del año; los meses de julio y septiembre los de mayor consumo, con unos 1000 L/s, mientras que los de enero y febrero son los de menor, con tan sólo 750 L/s.

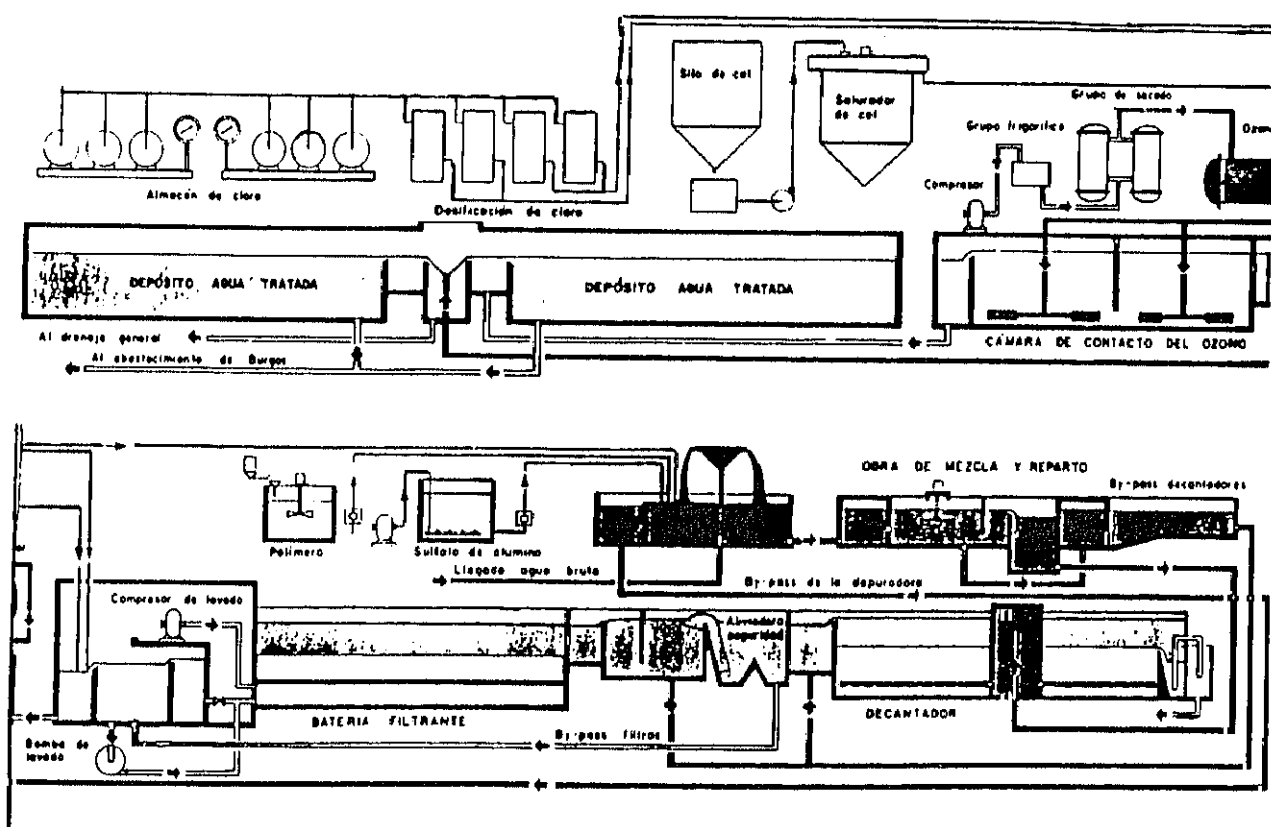
Los tratamientos que reciben las aguas del río Arlanzón en dicha estación, según el SERVICIO DE AGUAS MUNICIPAL DE BURGOS, se pueden resumir en *precloración-coagulación-floculación-decantación-filtración-ozonización-cloración final*, es decir, que reciben un tratamiento que se corresponde con **aguas del tipo A₂**.

La dosis de cloro en la precloración es de 3 ppm. Como coagulante y ayudante de coagulación se utilizan el sulfato de aluminio (30 ppm) y un polímero polielectrolito (0'1 ppm). Para ajustar el pH de floculación se emplea la cal (disuelta a saturación). La decantación se realiza en dos decantadores (tipo Pulsator) de 28 x 26 m, los cuales tienen un sistema de recirculación de fangos, mejorando la floculación y la decantación. El agua que sale del decantador pasa a los filtros

de arena (tipo Aquazur V) reteniéndose las partículas que no hubieran sedimentado. Tras ser filtrada el agua pasa al ozonizador, donde se desodoriza y desinfecta. A su salida sufre una cloración final (0'5 ppm) antes de ser canalizada con dirección a la ciudad de Burgos.

Tras la puesta en funcionamiento del embalse de Uzquiza se empezó a observar un problema derivado de los niveles de hierro y, sobre todo, de manganeso. Estos hechos han supuesto la puesta en marcha de un nuevo tratamiento para la eliminación del exceso de estos dos metales. Dicho tratamiento consiste en la adición de permanganato potásico y oxidación a MnO_2 y $\text{Fe}(\text{OH})_3$, los cuales, como ya se explicó, precipitan.

Figura XIV: Esquema de la planta potabilizadora de Arlanzón.



Sin embargo, esta planta no cuenta con un sistema de tratamiento de los lodos generados, los cuales son vertidos por unas canalizaciones hasta una zona paralela y muy próxima al cauce del río Arlanzón, donde el riesgo de lixiviación es muy grande. Además, en esa zona de vertido, existen tierras de cultivo y el peligro de contaminación también es elevado. Los fangos de consistencia muy líquida permanecen allí hasta su drenaje y evaporación natural.

Como se mencionó en el apartado 2.4.3. los lodos generados en la potabilización del agua son ricos en hidróxidos metálicos hidrófilos (Fe, Al, Mn, Ni, Cr, ...), materia orgánica, carbonato cálcico (procedente de la descarbonatación con cal), restos de coagulantes y/o floculantes (sulfato de aluminio, poliacrilaminas, permanganato potásico), etc.. Estos lodos son, pues, de naturaleza mineral hidrófila.

El Ayuntamiento de Burgos se concienció de este grave problema y aprobó un proyecto municipal para llevar a cabo en la planta potabilizadora un tratamiento de los lodos. A finales del mes de agosto de 1993, comenzaron las obras para la instalación de un sistema de tratamiento de los lodos generados. Dicho sistema debe proceder a una deshidratación previa. La zona de vertido todavía no se conoce, pues existe una fuerte polémica por el posible impacto medioambiental.

2.5. LEGISLACION ESPAÑOLA REFERENTE A LA CALIDAD DE LAS AGUAS.

El Estado Español debe velar por la calidad de las aguas, tanto de aquellas que se destinan a la producción de agua potable, o de consumo, como de las aguas residuales que han de tratarse.

Son muchos los organismos internacionales que establecen criterios de calidad para el agua, pero todos ellos tienen como fin último la protección de la salud pública (CATALAN y CATALAN, 1987).

La adhesión de España a la Comunidad Económica Europea (CEE), hoy Unión Europea (UE), comporta la necesidad de incorporar al ordenamiento jurídico español aquellas disposiciones comunitarias de obligado cumplimiento (artículo 189 del Tratado de Roma).

El régimen interno español se ha adaptado a este bloque de directivas por la LEY DE AGUAS (LEY 29/1985, de 2 de agosto, BOE, 1985). Esta ley se desarrolla en dos Reglamentos:

- REGLAMENTO DEL DOMINIO PUBLICO HIDRAULICO (R.D. 849/1986, de 11 de abril - BOE, 1986 - y modificado por el R.D. 1315/1992, de 30 de octubre - BOE, 1992 - y el R.D. 419/1993, de 26 de marzo - BOE, 1993) por el que se trasponen las Directivas 76/464/CEE y 80/68/CEE. Dicho Reglamento desarrolla los Títulos Preliminar, I, IV, V, VI y VII de la Ley de Aguas, regulando de esta forma el

ámbito, protección y calidad del Dominio Público Hidráulico (D.P.H.) del Estado, así como, el régimen económico-financiero de la utilización del D.P.H., las infracciones que se puedan cometer y sanciones que se merecen.

- REGLAMENTO DE LA ADMINISTRACION PUBLICA DEL AGUA Y DE LA PLANIFICACION HIDROLOGICA (R.D. 927/1988, de 29 de julio - BOE, 1988 - y modificado por el R.D. 1541/1994, de 8 de julio - BOE, 1994) por el que se desarrollan los Títulos II y III de la Ley de Aguas. Dicho Reglamento desarrolla en su Título I la Administración Pública del Agua (Consejo Nacional del Agua y Organismos de Cuenca), y en su Título II la Planificación Hidrológica (Planes Hidrológicos de Cuenca y Plan Hidrológico Nacional). Además, incluye 4 Anexos en los que se transcriben parcialmente 4 Directivas comunitarias:

* 75/440/CEE - Relativa a la calidad exigida a las aguas superficiales que sean destinadas a la producción de agua potable.

* 76/160/CEE - Relativa a la calidad exigida a las aguas dulces superficiales para ser aptas para el baño.

* 78/659/CEE - Relativa a la calidad exigida a las aguas continentales cuando requieran protección o mejora para ser aptas para la vida de los peces.

* 79/923/CEE - Relativa a la calidad exigida a las aguas cuando requieran protección o mejora para cría de moluscos. Dicha directiva queda recogida, así mismo, en el R.D. 345/1993, de 5 de marzo (BOE 74, 27/3/93).

- R.D. 134/1994, de 4 de febrero (BOE, 1994) por el que se adoptan medidas administrativas especiales para la gestión de los recursos hidráulicos, al amparo del artículo 56 de la Ley de Aguas.

Las normativas legales pueden clasificarse en tres grupos: las referentes a las aguas destinadas a la producción de agua potable, las referentes al agua potable y las referentes a las aguas residuales.

2.5.1. Aguas destinadas a la producción de agua potable.

Estas normativas a nivel de Orden Ministerial (O.M.) van encaminadas a salvaguardar la calidad de las aguas superficiales continentales destinadas a la producción de agua potable.

- O.M. DE 11 DE MAYO DE 1988 (BOE, 1988) modificada por la O.M. DE 15 DE OCTUBRE DE 1990 (BOE, 1990) y posteriormente por la O.M. DE 30 DE NOVIEMBRE DE 1994 (BOE, 1994) en las que se adopta la Directiva 75/440/CEE referente a las características básicas de calidad que deben ser mantenidas en las corrientes de aguas superficiales cuando sean destinadas a la producción de agua

potable. Clasifica a estas aguas, como ya se vio en el apartado 2.4.1., en tres categorías en función del tratamiento requerido.

En el cuadro nº 21 se muestran los niveles de cada parámetro analizado en este estudio para cada categoría, según dicha Orden.

- O.M. DE 8 DE FEBRERO DE 1988 (BOE, 1988) traspone la Directiva 79/869/CEE, donde se detallan los métodos oficiales de referencia, la frecuencia de los muestreos y los análisis requeridos para las aguas superficiales que se destinan a la producción de agua potable.

- O.M. DE 16 DE DICIEMBRE DE 1988 (BOE, 1988) transcribe la Directiva 78/659/CEE, donde se enumeran los métodos oficiales y frecuencia de los análisis o de inspección de aguas continentales que requieran protección o mejora para el desarrollo de la vida piscícola.

- RESOLUCION DE 23 DE ABRIL DE 1984 (BOE, 1984) por la que se aprueba la lista positiva de aditivos y coadyuvantes tecnológicos autorizados para el tratamiento potabilizador.

Cuadro n° 21: Características de calidad de las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable.

| Parámetro | A ₁ | A ₂ | A ₃ |
|--|----------------|----------------|----------------|
| T (°C) | 25 | 25 | 25 |
| pH | (6'5 - 8'5) | (5'5 - 9'0) | (5'5 - 9'0) |
| Conductividad 20°C (µS.cm ⁻¹) | (1000) | (1000) | (1000) |
| O ₂ disuelto (% sat.) | (70) | (50) | (30) |
| Oxidabilidad (mg O ₂ /L) | - | - | (30) |
| Nitratos (mg/L) | 50 | 50 | 50 |
| Amoniaco (mg/L) | (0'05) | 1'50 | 4'00 |
| Cd (mg/L) | 0'005 | 0'005 | 0'005 |
| CrT (mg/L) | 0'05 | 0'05 | 0'05 |
| Cu (mg/L) | 0'05 | (0'05) | (1'00) |
| FeD (mg/L) | 0'3 | 2'0 | (1'0) |
| Mn (mg/L) | (0'05) | (0'10) | (1'00) |
| Pb (mg/L) | 0'05 | 0'05 | 0'05 |
| Zn (mg/L) | 3 | 5 | 5 |

() - valores indicativos deseables con carácter provisional

CrT - Cromo total

FeD - Hierro disuelto

2.5.2. Aguas potables de consumo público.

La calidad de las aguas potables de consumo público queda reflejada en la **REGLAMENTACION TECNICO-SANITARIA PARA EL ABASTECIMIENTO Y CONTROL DE CALIDAD DE LAS AGUAS POTABLES DE CONSUMO PUBLICO**, recogida en el R.D. 1138/1990 (BOE, 1990). Dicho Real Decreto adopta la Directiva 80/778/CEE, donde se detallan los valores guía y máximo permitidos para los caracteres organolépticos, físico/químicos, relativos a sustancias no deseables, sustancias tóxicas, microbiológicos y relativos a radioactividad, así como la frecuencia y el tipo de los análisis a realizar y el número de muestras a tomar.

El cuadro nº 22 recoge los valores guía y máximo permitidos en un agua potable para los parámetros estudiados.

Los métodos de referencia quedan recogidos en la **Reglamentación Técnico-Sanitaria** y en la **O.M. DE 1 DE JULIO DE 1987** (BOE, 1987).

Cuadro n° 22: Características de calidad de un agua potable.

| Parámetro | Nivel guía | Nivel máximo permitido |
|--|-------------|------------------------|
| T (°C) | 12 | 25 |
| pH | 6'5 - 8'5 | 9'5 |
| Conductividad 20°C ($\mu S \cdot cm^{-1}$) | 400 | - |
| Residuo seco 180°C (mg/L) | - | 1500 |
| O ₂ disuelto (% sat.) | - | - |
| CO ₂ libre (mg/L) | - | - |
| Oxidabilidad al KMnO ₄ (mg O ₂ /L) | 2 | 5 |
| Nitratos (mg/L) | 25 | 50 |
| Nitritos (mg/L) | - | 0'1 |
| Amoniaco (mg/L) | 0'05 | 0'50 |
| Cd ($\mu g/L$) | - | 5 |
| Co ($\mu g/L$) | - | - |
| Cr ($\mu g/L$) | - | 50 |
| Cu ($\mu g/L$) | 100* 3000* | - |
| Fe ($\mu g/L$) | 50 | 200 |
| Mn ($\mu g/L$) | 20 | 50 |
| Ni ($\mu g/L$) | - | 50 |
| Pb ($\mu g/L$) | - | 50 |
| Zn ($\mu g/L$) | 100* 5000** | - |

* - A la salida de las instalaciones de bombeo y/o de preparación y de sus dependencias

** - Después de 12 h de estancamiento en la canalización y en el punto de puesta a disposición del consumidor

2.5.3. Aguas residuales.

Los efectos de la contaminación con respecto a la destrucción de los recursos hídricos, el encarecimiento de su oferta, la inhabilitación de los mismos para ciertos usos y la alteración de la autodepuración, han motivado la promulgación de distintas normativas para la protección del medio acuático. Estas normativas van encaminadas a fijar los límites de emisión de vertidos, clasificar las distintas sustancias tóxicas, detallar la calidad de los vertidos tras someterse a tratamientos depuradores, etc..

A continuación se enumeran estas normativas:

- El ya mencionado **REGLAMENTO DEL DOMINIO PUBLICO HIDRAULICO:**

* R.D. 849/1986, de 11 de abril - En el Anexo al Título III se traspone la Directiva 76/464/CEE, en la que aparecen dos listas de sustancias contaminantes. Las sustancias tóxicas tipo I presentan problemas de persistencia y bioacumulación, mientras que la toxicidad de las sustancias tipo II depende del tipo y características del medio receptor. A la lista II pertenecen el cobre, hierro, manganeso y cinc.

* R.D. 1315/1992, de 30 de octubre - Transcribe la Directiva 80/68/CEE. Este Real Decreto modifica al anterior en los

siguientes temas: tipos de vertidos, mayor rigor en los estudios de evaluación de las condiciones hidrogeológicas de la zona afectada por los vertidos, tratamiento diferenciado de las autorizaciones de vertidos contaminantes y de sus respectivos requisitos, regulación de las autorizaciones para recargas artificiales, vertidos en aguas subterráneas transfronterizas y vertidos por reinyección en la misma capa y adecuación del canon de vertido.

- O.M. DE 23 DE DICIEMBRE DE 1986 (BOE, 1986 y corrección BOE, 1987) en la que se dictan normas complementarias en relación con las autorizaciones de vertidos de aguas residuales.

- O.M. DE 16 DE JULIO DE 1987 (BOE, 1987) por la que se regulan las empresas colaboradoras de los organismos de cuenca en materia de control de vertido de aguas residuales.

- O.M. DE 12 DE NOVIEMBRE DE 1987 (BOE, 1987 y corrección BOE, 1988) en la que se dictan normas de emisión, objetivos de calidad y métodos de referencia relativos a determinadas sustancias nocivas o peligrosas contenidas en los vertidos de aguas residuales. Dicha orden incorpora las siguientes Directivas: 76/464/CEE, 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y 86/280/CEE.

- O.M. DE 13 MARZO DE 1989 (BOE, 1989) por la que se incluye, en la O.M. de 12 de noviembre de 1987, la normativa aplicable a nuevas sustancias nocivas o peligrosas que pueden

formar parte de determinados vertidos de aguas residuales. Incorpora la ampliación de la Directiva 86/280/CEE.

- O.M. DE 27 DE FEBRERO DE 1991 (BOE, 1991) por la que se modifica el Anexo V de la O.M. de 12 de noviembre de 1987, relativa a normas de emisión, objetivos de calidad y métodos de referencia aplicables a los vertidos de hexaclorociclohexano.

- O.M. DE 28 DE JUNIO DE 1991 (BOE, 1991) por la que se amplía el ámbito de aplicación de la O.M. de 12 de noviembre de 1987 a cuatro sustancias nocivas o peligrosas que puedan formar parte de determinados vertidos. Incorpora la Directiva 90/415/CEE.

- DIRECTIVA DEL CONSEJO 91/271/CEE, de 21 de mayo (Diario Oficial de las Comunidades Europeas, 1991) que tiene como objetivo la recogida, el tratamiento y vertido de las aguas residuales urbanas y el tratamiento y vertido de las aguas residuales procedentes de determinados sectores industriales. Además, el fin último de dicha Directiva es proteger el medio ambiente de los efectos negativos del vertido de las aguas residuales. En esta Directiva se ordena a los estados miembros que procuren que para el 31 de diciembre de 1998, como máximo, se haya suprimido la evacuación de lodos a aguas superficiales.

3. * PARTE EXPERIMENTAL *

3.1. ESTACIONES DE MUESTREO: LOCALIZACION Y DESCRIPCION.

La localización de las estaciones de muestreo es primordial para la consecución de los objetivos de este estudio. Por ello, se llevó a cabo una primera selección sobre el mapa, delimitando la zona de estudio de acuerdo con el fin propuesto (conocer la calidad de las aguas del río Arlanzón que llegan a Burgos capital). La zona de estudio abarca desde el nacimiento del río Arlanzón hasta alcanzar la ciudad de Burgos (Mapas del SERVICIO GEOGRAFICO DEL EJERCITO, hojas n° 200, 238 y 239).

La selección de las distintas estaciones de muestreo se hizo teniendo en cuenta las diferentes causas que pueden incidir en la calidad del agua, como son la situación de yacimientos mineros, presencia de poblaciones, zonas agrícolas, industrias, etc..

Posteriormente se llevó a cabo una inspección sobre el terreno para comprobar la accesibilidad a los distintos puntos de muestreo, la distancia real entre ellos y el tiempo necesario para realizar un muestreo completo.

De esta manera se hizo la selección definitiva de las estaciones o puntos de toma de muestras. A continuación se indica la localización definitiva de dichas estaciones y una breve descripción de cada una de ellas:

* Estación de muestreo n° 1 *

- Situación - Manantial Uremme; en el puerto del Manquillo (km 8'5 de la carretera de Pineda de la Sierra a Riocavado de la Sierra).

- Coordenadas UTM - 30T VM 816 - 704.

- Descripción - El río es aún un arroyo de montaña que recoge aguas de lluvia, que discurre entre un bosque de hayas, recientemente taladas en parte y con restos sobre el agua durante todo el periodo de toma de muestras. Se observan abundantes rocas de gran tamaño interpuestas en su curso. La velocidad del curso es rápida.

- Motivo de la elección - Se toma como punto de referencia, ya que la carga mineral que lleve es debida únicamente a la lluvia y a las filtraciones del terreno.

* Estación de muestreo n° 2 *

- Situación - Arroyo de Hoyos, que atraviesa la Mina Carmina. Punto situado unos metros antes de que se produzca su unión con el río Arlanzón (km 4 de la carretera de Pineda de la Sierra a Riocavado de la Sierra).

- Coordenadas UTM - 30T VM 785 - 719.

- Descripción - Este arroyo atraviesa un yacimiento minero de blenda ferrífera y galena (Mina Carmina). Sus aguas discurren a gran velocidad arrastrando abundantes cantos rodados.

- Motivo de la elección - Conocer el aporte de carga mineral (especialmente de hierro y cinc) de la Mina Carmina.

* Estación de muestreo n° 3 *

- Situación - Punto situado tras la unión del arroyo de Hoyos (km 4 de la carretera de Pineda de la Sierra a Riocavado de la Sierra).

- Coordenadas UTM - 30T VM 781 - 719.

- Descripción - El río recoge aguas de distintos arroyos. Existen abundantes cantos rodados y piedras de mayor tamaño. El río discurre de manera rápida a lo largo de un bosque de robles.

- Motivo de la elección - Observar el incremento en la carga mineral de las aguas del río Arlanzón tras la unión del citado arroyo, así como comprobar el efecto diluctor de las aguas.

* Estación de muestreo n° 4 *

- Situación - km 3 de la carretera anteriormente citada; punto situado inmediatamente antes de una mina de cobre.

- Coordenadas UTM - 30T VM 777 - 724.

- Descripción - Aguas muy limpias y tranquilas. Existencia de abundantes cantos rodados.

- Motivo de la elección - Observar el estado y composición de las aguas antes de atravesar la mina de cobre, en la que se observan pequeños restos de malaquita sobre ganga de cuarzo.

* Estación de muestreo n° 5 *

- Situación - Arroyo Pradillo, inmediato a una mina de cobre. Punto situado justo antes de su confluencia con el río Arlanzón (km 2'5 de la carretera anteriormente citada).

- Coordenadas UTM - 30T VM 775 - 726.

- Descripción - Este arroyo discurre próximo a la escombrera de una mina de cobre. Sus aguas son claras, pero bajan con gran fuerza.

- Motivo de la elección - Conocer el aporte de carga mineral que proporciona la citada mina.

* Estación de muestreo n° 6 *

- Situación - km 1 de la carretera anteriormente citada; punto situado a la entrada de Pineda de la Sierra.

- Coordenadas UTM - 30T VM 759 - 735.

- Descripción - Lecho de gravas, arenas y lodos finos. Sus aguas son algo tranquilas. Esta es una zona de abrevadero de ganado ovino y bovino.

- Motivo de la elección - En este punto ya se ha producido la mezcla homogénea del arroyo Pradillo con el río Arlanzón y se observará de esta manera la carga mineral que aporta la citada mina; así mismo se comprobará el estado de las aguas que llegan a Pineda de la Sierra.

* Estación de muestreo nº 7 *

- Situación - Pineda de la Sierra, fuente situada en las inmediaciones de la iglesia parroquial.

- Coordenadas UTM - 30T VM 756 - 740.

- Descripción - Fuente de piedra, que recoge aguas colina arriba, que sirve principalmente de abrevadero para el ganado.

- Motivo de la elección - Conocer el estado y composición de sus aguas, ya que serán vertidas posteriormente al río Arlanzón.

* Estación de muestreo nº 8 *

- Situación - Pineda de la Sierra, canal de desagüe que discurre paralelo a la travesía del pueblo.

- Coordenadas UTM - 30T VM 756 - 739.

- Descripción - Canal de desagüe, fabricado en hormigón, que recoge las aguas de desecho de las distintas viviendas, así como las aguas de arroyos que bajan de la colina, aguas de lluvia, etc..

- Motivo de la elección - Conocer el estado y calidad de las aguas que son recogidas por este canal y que serán vertidas al río Arlanzón posteriormente.

* Estación de muestreo n° 9 *

- Situación - Punto situado a la salida de Pineda de la Sierra y próximo a una antigua piscifactoría.

- Coordenadas UTM - 30T VM 752 - 742.

- Descripción - El río discurre por su valle tranquilo. El lecho es de arenas y lodos. La contaminación es fundamentalmente de origen ganadero y urbano. El nivel de eutrofización es bajo.

- Motivo de la elección - Junto con las tres estaciones anteriores se pretende evaluar la aportación de Pineda de la Sierra a la carga mineral del río.

* Estación de muestreo n° 10 *

- Situación - Punto situado en la cola del embalse de Uzquiza (carretera de Uzquiza a Pineda de la Sierra).

- Coordenadas UTM - 30T VM 723 - 810.

- Descripción - La velocidad del agua se hace muy lenta. Se observan lodos y arenas abundantes, árboles y vegetación semisumergida en el embalse. El agua es poco transparente, debido a que el lodo se encuentra en suspensión.

- Motivo de la elección - Con este punto y el siguiente se evaluará la disolución de los minerales, manganeso principalmente, procedentes de una calicata actualmente sumergida en las aguas de dicho embalse.

* Estación de muestreo n° 11 *

- Situación - Punto situado a la salida del embalse de Uzquiza (km 13 de la carretera de Ibeas de Juarros a Pradoluengo).

- Coordenadas UTM - 30T VM 687 - 843.

- Descripción - Las aguas son muy rápidas y claras. Hay abundante vegetación. El lecho es rico en areniscas y lodos.

- Motivo de la elección - Como se comentó anteriormente se observará el efecto diluctor de las aguas del río Arlanzón en presencia de mineralizaciones interesantes (calicata de manganeso) y permitirá conocer el estado de las mismas antes de penetrar en Villasur de Herreros.

* Estación de muestreo n° 12 *

- Situación - Punto situado a la salida de Villasur de Herreros (km 11 de la carretera anteriormente citada); justo unos metros antes de que el río entre en su tramo subterráneo, en determinadas épocas del año.

- Coordenadas UTM - 30T VM 669 - 844.

- Descripción - La velocidad del agua disminuye de manera drástica. Terreno tremendamente pedregoso, con acumulación de numerosos cantos rodados. Existen en las proximidades de esta estación una gravera y un basurero. También presenta abundante vegetación en ambas riberas del río.

- Motivo de la elección - Conocer el efecto de los vertidos urbanos de Villasur de Herreros.

* Estación de muestreo n° 13 *

- Situación - Punto situado a la entrada de la villa de Arlanzón (km 7 de la carretera anteriormente citada); justo al volver a aflorar a la superficie las aguas del río Arlanzón.

- Coordenadas UTM - 30T VM 629 - 857.

- Descripción - El agua está estancada y algo turbia. Se observa abundante vegetación acuática. El nivel de eutrofización es medio. Hay un acúmulo elevado de cantos rodados. Es de destacar que el caudal en esta estación es muy variable según la estación estudiada.

- Motivo de la elección - Conocer el efecto que produce este tramo subterráneo en el contenido mineral.

* Estación de muestreo n° 14 *

- Situación - Arlanzón, manantial que fluye bajo una roca.

- Coordenadas UTM - 30T VM 625 - 858.

- Descripción - Aguas en movimiento, bastante claras y frías.

- Motivo de la elección - Comprobar si las características del agua son semejantes a las observadas en el tramo previo al subterráneo, o si arrastra otro tipo de elementos minerales diferentes a los que lleva el agua que aflora unos metros antes de entrar en Arlanzón.

* Estación de muestreo n° 15 *

- Situación - Arlanzón, "cauce de regadío".
- Coordenadas UTM - 30T VM 620 - 857.
- Descripción - Las aguas corren tranquilas entre abundante vegetación acuática. En ambas riberas existe vegetación y huertas.

- Motivo de la elección - Comprobar si la composición de las aguas del "cauce de regadío" son semejantes a las que presenta el río Arlanzón a la salida de esta villa.

* Estación de muestreo n° 16 *

- Situación - A la salida de Arlanzón, justo debajo del puente del antiguo ferrocarril minero Villafría-Bezares.

- Coordenadas UTM - 30T VM 621 - 857.

- Descripción - Aguas claras y rápidas. Existencia de abundante vegetación acuática.

- Motivo de la elección - Conocer la influencia de los vertidos de Arlanzón y de su estación potabilizadora.

* Estación de muestreo n° 17 *

- Situación - Unos 500 metros aguas abajo de la estación anterior, siguiendo el curso del río.

- Coordenadas UTM - 30T VM 621 - 856.

- Descripción - Las aguas bajan tranquilas con el fondo muy lodoso y abundante vegetación acuática.

- Motivo de la elección - Entre esta estación y la anterior la potabilizadora vierte los desechos provinientes del tratamiento de las aguas del río. Se comprobará cómo influye el vertido de estos lodos.

* Estación de muestreo nº 18 *

- Situación - Punto situado unos 500 metros aguas abajo de la estación anterior, siguiendo el curso del río.

- Coordenadas UTM - 30T VM 621 - 855.

- Descripción - Aquí las aguas corren más rápidas produciendo cierta espuma y acumulación de cantos rodados, que conducen a la formación de una especie de poza donde se remansa el río y el nivel de eutrofización es medio. El fondo es lodoso. En sus proximidades hay una segunda zona de vertidos de la potabilizadora. Es de destacar, además, que esta zona está dedicada a huertas y que los labradores usan el agua del río para el regadío de sus cultivos.

- Motivo de la elección - Conocer, como en la estación anterior, cómo afectan a las aguas del río los vertidos de la potabilizadora.

* Estación de muestreo nº 19 *

- Situación - Ibeas de Juarros, km 100 de la carretera Nacional-120, Logroño-Burgos.

- Coordenadas UTM - 30T VM 559 - 862.

- Descripción - El río se ensancha y discurre tranquilo por un valle más ancho. El fondo es predregoso, y se observan abundantes pececillos, insectos y vegetación circundante. Esta zona del río suele ser zona de paso de maquinaria agrícola.

- Motivo de la elección - Conocer el efecto que tienen las actividades agrícolas y la población sobre la carga mineral del río.

* Estación de muestreo n° 20 *

- Situación - San Medel de Juarros, desvío en el km 105 de la carretera Nacional-120 Logroño-Burgos. Las muestras se recogen a la altura de un puentecito construido a base de railes.

- Coordenadas UTM - 30T VM 507 - 865.

- Descripción - Las aguas se presentan muy tranquilas, con muy poca profundidad, con el fondo arenoso y con abundante vegetación acuática.

- Motivo de la elección - Conocer la influencia de este núcleo de población y de los anteriores, así como de las urbanizaciones existentes entre Ibeas de Juarros y San Medel de Juarros.

* Estación de muestreo n° 21 *

- Situación - Fuentes Blancas, punto situado a la altura de la residencia del INSERSO, en el término municipal de Burgos.

- Coordenadas UTM - 30T VM 470 - 882.

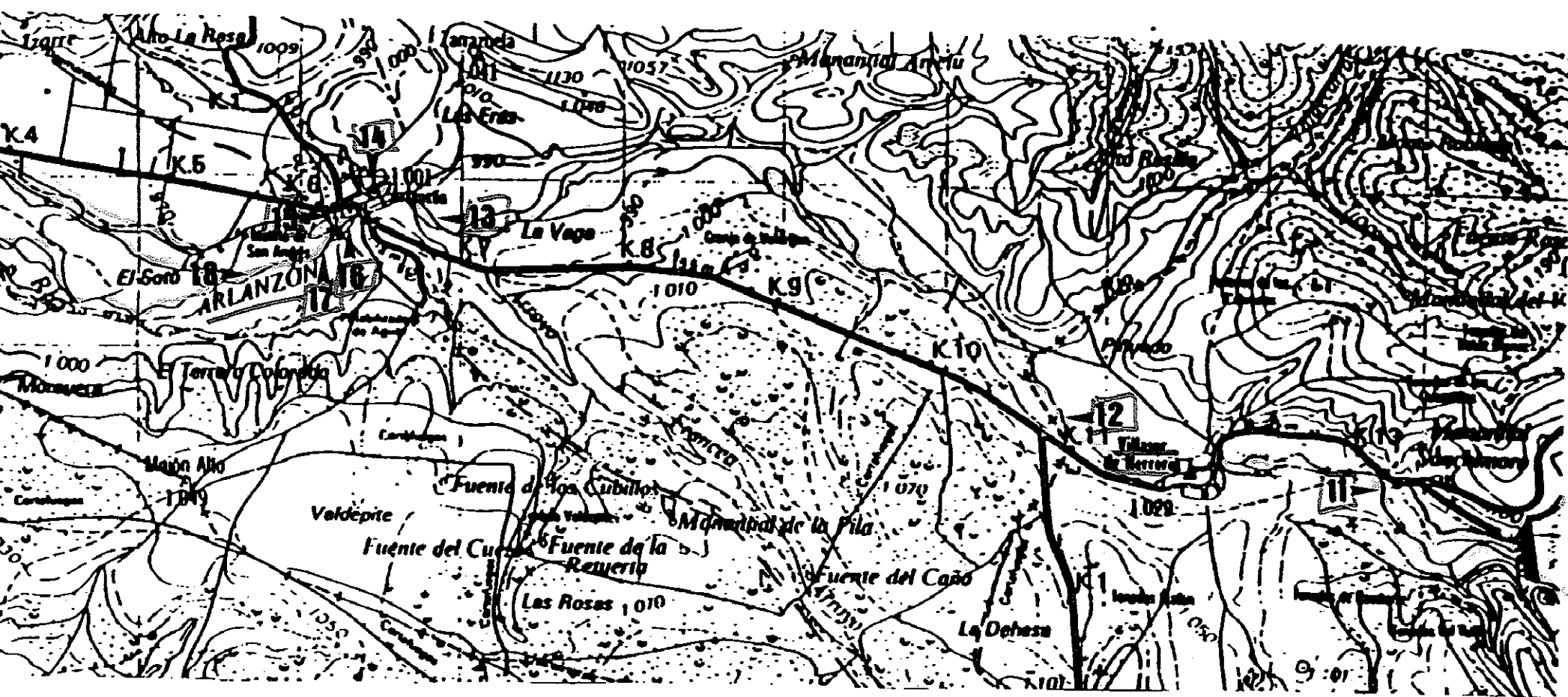
- Descripción - El río aquí se ensancha presentando el fondo arenoso con alguna piedra pequeña. Sus aguas bajan tranquilas y con poca profundidad. Existe numerosa vegetación circundante.

- Motivo de la elección - Conocer el estado de las aguas del río Arlanzón que llegan a Burgos.

En los mapas nºs IV, V, VI y VII se incluye la localización de las distintas estaciones de muestreo.



Mapa V: Estaciones de muestreo 9 - 11.



Mapa VI: Estaciones de muestreo 11 - 18.

3.2. TOMA DE MUESTRAS.

La toma de muestras ha sido bimestral, en un periodo comprendido entre junio de 1991 y junio de 1992, realizando un total de siete muestreos: 8/9 de junio, 14/15 de septiembre y 9/10 de noviembre en 1991, 18/19 de enero, 7/8 de marzo, 9/10 de mayo y 20/21 de junio en 1992.

De esta forma se conocerán las características instantáneas de la masa de agua, sus características en relación con un intervalo de tiempo determinado y las fluctuaciones de las mismas, entre las que se deben destacar las producidas por la variabilidad estacional como factor natural preponderante y al tiempo de permanencia de contaminantes como factor artificial más significativo.

Las muestras se recogen del centro de la corriente evitando, en los casos que fue posible, recogerla de la superficie.

El volumen tomado en cada punto fue de 5 L para la determinación de metales pesados totales y residuo seco a 180° C, 2 L para la determinación de metales pesados disueltos y sólidos disueltos totales y 500 mL para la determinación de la conductividad a 20° C y la oxidabilidad al KMnO_4 .

Los recipientes para la recogida y transporte, garrafas y botes, utilizados para la determinación de metales pesados, tanto disueltos como totales, fueron de polietileno, previamente

lavados con HNO_3 al 50% para eliminar las posibles trazas metálicas absorbidas en las paredes de los mismos y posteriormente con agua bidestilada y desionizada (METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATERS AND ASSOCIATED MATERIALS, 1980; ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1984).

El traslado de las muestras al laboratorio se efectuó en frío y lo más rápidamente posible. El tiempo máximo de almacenaje de las muestras para cada determinación, según la ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1984), queda reflejado en el siguiente cuadro:

Cuadro n° 23: Tipo de envase y tiempo máximo de almacenaje recomendados por la ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1984).

| Parámetro | Envase | $t_{\text{recomendado}}$ |
|---------------------------|-----------|--------------------------------------|
| pH | P, C | Analizar inmediatamente |
| Conductividad | P/C | 28 días |
| Residuo seco | P/C | 2 - 7 días |
| Sólidos disueltos totales | P/C | 2 - 7 días |
| O_2 disuelto | C | 8 horas |
| CO_2 libre | P, C | Analizar inmediatamente |
| Oxidabilidad | P, C | 28 días (analizar lo antes posible) |
| Nitratos | P, C | 48 horas (analizar lo antes posible) |
| Nitritos | P, C | 48 horas (analizar lo antes posible) |
| Amoniaco | P, C | 28 días (analizar lo antes posible) |
| Metales | P(A)/C(A) | 6 meses |

P = polietileno

P(A) = polietileno lavado con HNO_3 al 50%

C = cristal

C(A) = cristal lavado con HNO_3 al 50%

3.3. SELECCION DE PARAMETROS. METODOLOGIA.

3.3.1. Parámetros físico/químicos.

3.3.1.1. **Temperatura.** (APHA, 1992; BOE, 1990; ESTRADA, 1986; RODIER, 1981)

Medida de la temperatura del agua y del ambiente "in situ" mediante termómetros perfectamente contrastados.

3.3.1.2. **pH.** (APHA, 1992; BOE, 1990; ESTRADA, 1986; RODIER, 1981)

Determinación potenciométrica "in situ" utilizando un pHmetro portátil Hanna Instruments pHep.

3.3.1.3. **Conductividad eléctrica a 20° C.** (APHA, 1992; BOE, 1990; ESTRADA, 1986; RODIER, 1981)

Determinación en el laboratorio de la conductividad eléctrica utilizando un conductímetro Metrohm E527, calibrado previamente con soluciones estándar de distintas concentraciones de KCl (Merck p.a.). Los valores obtenidos se refieren a 20° C.

3.3.1.4. **Residuo seco a 180° C.** (APHA, 1992; BOE, 1990; ESTRADA, 1986; RODIER, 1981)

Determinación gravimétrica en el laboratorio utilizando el método de los duplicados. Se evaporan a sequedad 2 L de muestra

en cápsula de porcelana y a "baño maría"; posteriormente se deseca en una estufa (marca Heraeus) a 180° C, según la REGLAMENTACION TECNICO-SANITARIA PARA EL ABASTECIMIENTO Y CONTROL DE CALIDAD DE LAS AGUAS POTABLES DE CONSUMO PUBLICO (RD 1138/1990, BOE 20 de septiembre de 1990), hasta pesada constante. Las pesadas se realizaron en una balanza Mettler AE160.

3.3.1.5. Sólidos disueltos totales. (APHA, 1992)

Inicialmente se toman dos alícuotas de 1 L filtrándose "in situ" a través de un filtro de membrana de vidrio Millipore AP40 y a continuación se añaden 2 mL/L de HNO₃ concentrado a fin de estabilizar las muestras hasta su determinación en el laboratorio.

Ya en él se procede a su determinación por gravimetría: evaporación a sequedad en cápsula de porcelana y a "baño maría" y posterior desecación a 180° C hasta pesada constante.

3.3.1.6. Oxígeno disuelto. (APHA, 1992; BOE, 1990; ESTRADA, 1986; RODIER, 1981)

Determinación iodométrica "in situ" por el método de Winkler, utilizando un conjunto de reactivos de Merck "Aquamerck, test del oxígeno y demanda bioquímica de oxígeno". El contenido de oxígeno disuelto se expresó en % de O₂ de saturación, teniendo en cuenta la temperatura del agua en el momento de la toma y el

contenido de oxígeno de saturación a esa misma temperatura; estos contenidos fueron recogidos por TRUESDALE y col. (1955).

3.3.1.7. Anhídrido carbónico libre. (APHA, 1992; BOE, 1990; ESTRADA, 1986)

Determinación "in situ" por medio de una volumetría ácido-base, utilizando como solución valorante NaOH 0'01 N y como indicador fenolftaleína.

3.3.2. Parámetros de contaminación.

3.3.2.1. Oxidabilidad al KMnO_4 . (APHA, 1992; BOE, 1990; ESTRADA, 1986)

Determinación manganimétrica en el laboratorio de una alícuota de agua (100 mL) previamente hervida 10 minutos exactos en presencia de KMnO_4 y en medio ácido.

3.3.2.2. Nitratos. (APHA, 1992; BOE, 1990; ESTRADA, 1986)

Determinación colorimétrica "in situ" utilizando un conjunto de reactivos de Merck "Aquamerck test de nitratos". Se produce en primer lugar la reducción de los nitratos a nitritos; posteriormente los nitritos formados, en medio ácido, reaccionan con ácido sulfanílico originando una sal de diazonio, que en presencia de ácido gentísico reacciona dando lugar a un azocolorante amarillo.

3.3.2.3. Nitritos. (APHA, 1992; BOE, 1990; ESTRADA, 1986)

Determinación colorimétrica "in situ" utilizando un conjunto de reactivos de Merck "Aquamerck test de nitritos". La determinación se basa en la formación inicial en medio ácido de una sal de diazonio con ácido sulfanílico y posterior formación de un colorante azoico (rojo púrpura) con el cloruro de N - (1 - naftil) etilendiamonio.

3.3.2.4. Amoníaco. (APHA, 1992; BOE, 1990; ESTRADA, 1986)

Determinación colorimétrica "in situ" por el método de Nessler, utilizando un conjunto de reactivos de Merck "Aquamerck test de amonio". El ion amonio en presencia del reactivo de Nessler (HgI_2 y KI) en medio básico origina un compuesto de color amarillo-pardo.

3.3.3. Metales pesados

3.3.3.1. Metales pesados totales. (APHA, 1992; BOE, 1990; ESTRADA, 1986; RODIER, 1981; TENORIO, 1987)

Redisolución en caliente del residuo seco obtenido en el apartado 3.3.1.4. con 2 mL de HCl (Merck p.a.) al 50% v/v en agua + 2 mL de HNO_3 (Merck p.a.) al 50% v/v en agua; se filtra y se completa a 25 mL con agua bidestilada y desionizada, generada por un equipo MilliQ de Millipore.

En la muestra así preparada se lleva a cabo la determinación de los metales pesados totales por espectrofotometría de absorción atómica con llama (FAAS). El equipo utilizado ha sido un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer modelo 2280. En las muestras donde la concentración de cobre era muy pequeña se utilizó la espectrofotometría de absorción atómica con cámara de grafito (GFAAS). El equipo utilizado ha sido un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer modelo 403, con una cámara de grafito Perkin-Elmer modelo HGA-500, con un automuestreador Perkin-Elmer modelo AS-1 y un registrador Perkin-Elmer modelo 56. Las soluciones patrón se prepararon a partir de soluciones estándar de cada metal (Titrisol, Merck).

Se utilizó el método de interpolación en la recta de calibrado.

Las condiciones de trabajo se muestran en los cuadros n° 24 y n° 25:

Cuadro n° 24: Condiciones de trabajo empleadas en la determinación de los distintos metales.

| Metal | λ (nm) | Rendija (nm) |
|-------|-------------------|-----------------|
| Cd | 229'0 | 0'7 |
| Co | 240'9 | 0'2 |
| Cr | 358'0 | 0'2 |
| Cu | 325'0 | 0'7 |
| Fe | 248'3 | 0'2 |
| | 252'8 | 0'2 |
| Mn | 279'8 | 0'7 |
| Ni | 232'0 | 0'2 |
| Pb | 283'0 | 0'7 |
| Zn | 214'0 | 0'7 |

Cuadro n° 25: Programa de temperatura para la determinación del cobre.

| Etapa | T (° C) | t_{rampa} (s) | t_{meseta} (s) | Φ Ar (mL/min) |
|----------------|------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------|
| Desolvatación | 110 | 15 | 15 | 300 |
| Mineralización | 900 | 10 | 10 | 300 |
| Atomización | 2000 | 1 | 3 | 0 |
| Limpieza | 2200 | 2 | 2 | 300 |

T - Temperatura t - tiempo Φ Ar - flujo de argon

En todos los casos la llama fue generada por mezcla de aire/acetileno y tuvo carácter oxidante.

Con el fin de comprobar si el método utilizado es fiable se llevó a cabo una prueba de recuperación por duplicado en dos tandas.

Se prepararon dos muestras, problema y problema con adición de estándar, tratadas de igual manera que las muestras procedentes del río Arlanzón. Se añadieron los 9 metales pesados estudiados en distinta concentración. Se intentó que fueran unas concentraciones intermedias a las encontradas en el primer muestreo realizado en el río en otro estudio anterior, llevado a cabo en octubre 90 - febrero 91 (OLIVES, 1993).

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla I.

Tabla I: Porcentajes de recuperación de los metales pesados.

| Metal | % Recuperación | D.E. | % C.V. |
|-------|----------------|------|--------|
| Cd | 98'50 | 3'00 | 3'05 |
| Co | 94'27 | 2'89 | 3'06 |
| Cr | 94'20 | 3'86 | 4'10 |
| Cu | 91'63 | 7'72 | 8'42 |
| Fe | 107'40 | 2'26 | 2'10 |
| Mn | 94'76 | 3'21 | 3'38 |
| Ni | 92'13 | 4'32 | 4'69 |
| Pb | 95'00 | 7'07 | 7'44 |
| Zn | 109'38 | 2'21 | 1'99 |

D.E. - Desviación estándar

% C.V. - Coeficiente de variación porcentual

3.3.3.2. Metales pesados disueltos.

Redisolución en caliente del residuo seco obtenido en el apartado 3.3.1.5. con 2 mL de HCl (Merck p.a.) al 50% v/v en agua + 2 mL de HNO₃ (Merck p.a.) al 50% v/v en agua, filtración y enrasado a 25 mL con agua bidestilada y desionizada.

Con la muestra así preparada se determina el contenido en los nueve metales disueltos por FAAS y en algunas muestras de cobre disuelto por GFAAS, operando de forma similar al apartado anterior.

4. * RESULTADOS *

4.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

4.1.1. Tablas de datos.

Se han dividido los resultados en tres grandes apartados:

A. El primer grupo engloba los resultados obtenidos en cada muestreo para parámetros físico/químicos, de contaminación, metales pesados totales y metales pesados disueltos en cada uno de los puntos estudiados, deducidos directamente de los análisis experimentales. Dichos resultados quedan reflejados en 28 tablas, donde se señalan las fechas exactas de cada muestreo, distribuidas de esta manera:

Cuadro n° 26: Relación de las tablas que recogen datos experimentales.

| Tablas | Muestreo |
|-------------|------------------------|
| II - V | junio - 91 (J-91) |
| VI - IX | septiembre - 91 (S-91) |
| X - XIII | noviembre - 91 (N-91) |
| XIV - XVII | enero - 92 (E-92) |
| XVIII - XXI | marzo - 92 (M-92) |
| XXII - XXV | mayo - 92 (MY-92) |
| XXVI - XXIX | junio - 92 (J-92) |

B. El segundo grupo engloba los resultados deducidos de la aplicación de la estadística descriptiva (valor medio, desviación estándar y coeficiente de variación porcentual) a los datos

experimentales mostrados en las tablas anteriores. Dichos resultados se distribuyen de la siguiente manera:

* Las tablas XXX a XXXVII se refieren a cada uno de los parámetros físico/químicos estudiados: temperatura ambiental, temperatura del agua, pH, conductividad a 20 °C, residuo seco a 180 °C, sólidos disueltos totales, oxígeno disuelto y anhídrido carbónico libre.

* Las tablas XXXVIII a XLI se refieren a cada uno de los parámetros de contaminación estudiados, con la salvedad de que en el caso de los compuestos nitrogenados (nitratos, nitritos y amoníaco) no se hallaron los parámetros estadísticos citados, ya que no serían muy representativos debido al elevado número de ocasiones en que no pudieron ser detectados.

* Las tablas XLII a L presentan los datos estadísticos para cada uno de los metales totales estudiados: Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn.

* Las tablas LI a LIX muestran dichos datos para cada uno de los metales disueltos estudiados: Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn.

C. El tercer grupo engloba los valores medios anuales por puntos y por muestreo para cada parámetro estudiado, recogidos en las tablas LX a LXVII respectivamente.

A continuación se presenta una lista de las abreviaturas empleadas en dichas tablas:

- * Pto - Punto o estación de muestreo
- * T_{amb} - Temperatura ambiental
- * T_{agua} - Temperatura del agua
- * Conduct. o Cond. - Conductividad
- * R.S. o RS - Residuo Seco
- * Sól. dtos o SD - Sólidos Disueltos Totales
- * O_2 dto. o O_2 Dto - O_2 disuelto
- * CO_2 - anhídrido carbónico
- * Oxid. $KMnO_4$ o Oxid. - Oxidabilidad al permanganato
- * NO_3^- - Nitratos
- * NO_2^- - Nitritos
- * NH_3 - Amoníaco
- * ND - No Detectado
- * NS - No Significativo
- * V.M. - Valor medio
- * D.E. - Desviación Estándar
- * C.V. % - Coeficiente de variación porcentual
- * CdT - Cadmio total
- * CoT - Cobalto total
- * CrT - Cromo total
- * CuT - Cobre total
- * FeT - Hierro total
- * MnT - Manganeseo total
- * NiT - Níquel total
- * PbT - Plomo total

- * ZnT - Cinc total
- * CdD - Cadmio disuelto
- * CoD - Cobalto disuelto
- * CrD - Cromo disuelto
- * CuD - Cobre disuelto
- * FeD - Hierro disuelto
- * MnD - Manganeseo disuelto
- * NiD - Níquel disuelto
- * PbD - Plomo disuelto
- * ZnD - Cinc disuelto

Los guiones (-) hacen referencia a que no se pudo llevar a cabo la determinación de ese parámetro bien por falta de muestra (punto 15 en M-92, punto 2 en J-91 para sólidos disueltos totales y todos los metales en estado disuelto), bien por falta de reactivos (nitritos en M-92). En el caso de las matrices de correlación, los guiones representan que las correlaciones encontradas entre esos parámetros es no significativa.

4.1.2. Figuras.

Los resultados correspondientes a los análisis efectuados quedan reflejados en los siguientes gráficos, donde se representan todos los puntos como si fueran continuos, para una mejor comprensión de las variaciones sufridas:

* Las figuras 1 a 8 muestran el comportamiento a lo largo del río y del año de los niveles de cada parámetro físico/químico.

* Las figuras 9 a 12 muestran el comportamiento a lo largo del río y del año de los niveles de cada parámetro de contaminación.

* Las figuras 13 a 30 muestran el comportamiento a lo largo del río y del año de los niveles de cada metal, total y disuelto.

En el caso del hierro, tanto total como disuelto, se desdobra en dos figuras para cada estado (21.a. y 21.b., 22.a. y 22.b. respectivamente). Las figuras tipo "a" recogen las concentraciones obtenidas en cada uno de los siete muestreos, mientras que en las tipo "b" no se han representado los niveles hallados en N-91, a fin de poder observar las variaciones estacionales producidas entre los otros muestreos, que quedaban enmascaradas como consecuencia del elevado contenido de este elemento en el punto 10 (cola del embalse de Uzquiza) en N-91 con respecto al resto de puntos y muestreos.

4.2. ESTUDIO ESTADISTICO.

Con el fin de estudiar más profundamente los resultados obtenidos, facilitar su interpretación y establecer la relación existente entre los parámetros estudiados se ha procedido al tratamiento estadístico de los datos obtenidos: análisis de correlación, mediante la aplicación del programa estadístico EPISTAT.

4.2.1. Análisis de correlación.

Se llevó a cabo un análisis de correlación de todas las variables y se obtuvieron las siguientes matrices de correlación:

- * Matriz de correlación anual incluida en la tabla LXVIII.
- * Matrices de correlación por muestreo recogidas en las tablas LXIX a LXXV.

TABLA II: 1^{er} MUESTREO TOTAL: 8/9 junio 1991 - Parámetros físico/químicos

| Pto | T _{aer} (°C) | T _{agua} (°C) | pH | Conduct 20 °C (μS/cm) | R.S. 180 °C (mg/L) | Sólidos dtos (mg/L) | O ₂ dto. (%O ₂ sat) | CO ₂ libre (mg/L) |
|-----|--------------------------|---------------------------|-----|-----------------------------|--------------------------|---------------------------|--|------------------------------------|
| 1 | 18'0 | 11'0 | 7'9 | 26'40 | 36'15 | 19'05 | 103'1 | 0'48 |
| 2 | 17'0 | 11'5 | 7'9 | 26'62 | 30'58 | - | 82'5 | 2'20 |
| 3 | 18'0 | 13'0 | 7'7 | 28'82 | 84'55 | 22'35 | 111'0 | 0'97 |
| 4 | 17'0 | 14'5 | 7'8 | 18'26 | 31'65 | 22'25 | 87'1 | 0'88 |
| 5 | 20'0 | 9'5 | 8'2 | 18'26 | 25'60 | 15'00 | 122'1 | 0'88 |
| 6 | 14'0 | 13'5 | 7'9 | 30'36 | 38'13 | 26'85 | 89'2 | 1'41 |
| 7 | 11'0 | 9'0 | 7'3 | 23'54 | 26'63 | 19'50 | 98'3 | 1'32 |
| 8 | 13'0 | 13'0 | 7'5 | 23'98 | 27'73 | 19'70 | 87'2 | 0'88 |
| 9 | 10'0 | 13'0 | 7'6 | 32'45 | 41'15 | 26'50 | 85'3 | 0'79 |
| 10 | 10'0 | 15'0 | 7'5 | 50'33 | 41'88 | 29'90 | 91'2 | 0'88 |
| 11 | 20'0 | 11'0 | 7'4 | 47'85 | 42'65 | 33'75 | 99'3 | 1'32 |
| 12 | 21'0 | 11'0 | 7'4 | 59'95 | 49'75 | 38'35 | 107'8 | 1'23 |
| 13 | 26'0 | 15'0 | 7'2 | 224'41 | 190'10 | 181'05 | 112'7 | 1'67 |
| 14 | 23'0 | 9'0 | 7'2 | 116'60 | 104'30 | 99'80 | 76'0 | 1'76 |
| 15 | 26'0 | 11'5 | 7'7 | 121'00 | 113'30 | 93'90 | 94'8 | 0'97 |
| 16 | 21'5 | 13'0 | 7'3 | 167'21 | 141'63 | 124'80 | 89'2 | 1'10 |
| 17 | 26'0 | 13'0 | 7'3 | 171'61 | 155'98 | 148'85 | 85'3 | 0'70 |
| 18 | 24'0 | 14'0 | 7'3 | 158'41 | 141'58 | 131'40 | 116'2 | 0'88 |
| 19 | 30'0 | 19'0 | 7'1 | 215'61 | 193'40 | 185'15 | 91'0 | ND |
| 20 | 29'0 | 17'0 | 7'2 | 327'82 | 276'85 | 273'30 | 106'7 | ND |
| 21 | 25'0 | 19'0 | 7'1 | 390'52 | 317'80 | 316'00 | 131'0 | ND |

TABLA III: 1° MUESTREO TOTAL - 8/9 junio 1991

Parámetros de contaminación

| Pto | Oxid. KMnO_4 (mg O_2 /L) | NO_3^- (mg/L) | NO_2^- (mg/L) | NH_3 (mg/L) |
|-----|---|---------------------------|---------------------------|-------------------------|
| 1 | 2'97 | ND | ND | ND |
| 2 | 2'52 | ND | ND | ND |
| 3 | 2'85 | ND | ND | ND |
| 4 | 3'19 | ND | ND | ND |
| 5 | 3'41 | ND | ND | ND |
| 6 | 3'33 | ND | ND | ND |
| 7 | 3'02 | ND | 0'05 | 0'50 |
| 8 | 2'67 | ND | ND | ND |
| 9 | 3'47 | ND | 0'05 | ND |
| 10 | 3'76 | ND | 0'05 | 0'50 |
| 11 | 2'67 | ND | ND | ND |
| 12 | 3'51 | 2'50 | ND | ND |
| 13 | 2'38 | ND | 0'05 | 0'50 |
| 14 | 2'33 | 2'50 | 0'05 | 0'50 |
| 15 | 2'19 | ND | ND | ND |
| 16 | 2'42 | ND | ND | ND |
| 17 | 3'42 | 2'50 | 0'05 | 0'50 |
| 18 | 3'32 | 2'50 | 0'05 | ND |
| 19 | 3'57 | 10'00 | 0'05 | ND |
| 20 | 3'71 | ND | 0'05 | ND |
| 21 | 3'37 | 10'00 | 0'10 | 0'25 |

TABLA IV: 1^{er} MUESTREO: 8/9 junio 1991 - Metales pesados totales

| Pto | Cd (µg/L) | Co (µg/L) | Cr (µg/L) | Cu (µg/L) | Fe (µg/L) | Mn (µg/L) | Ni (µg/L) | Pb (µg/L) | Zn (µg/L) |
|-----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 0'07 | 0'88 | 0'40 | 3'57 | 49'25 | 8'82 | 0'77 | 3'91 | 8'81 |
| 2 | 0'19 | 0'47 | ND | 1'42 | 26'72 | 2'94 | 0'54 | 5'16 | 25'91 |
| 3 | 0'38 | 1'19 | 0'47 | 3'85 | 62'44 | 17'85 | 1'54 | 7'35 | 43'10 |
| 4 | 0'07 | 0'75 | 0'31 | 3'08 | 79'47 | 8'44 | 1'00 | 2'94 | 14'94 |
| 5 | 0'07 | 0'60 | ND | 2'44 | 58'19 | 6'78 | 0'96 | 2'03 | 26'73 |
| 6 | 0'07 | 0'82 | ND | 2'53 | 111'77 | 11'85 | 1'62 | 3'07 | 17'06 |
| 7 | 0'19 | 0'57 | ND | 1'62 | 39'79 | 2'94 | 1'25 | 2'41 | 10'68 |
| 8 | 0'19 | 0'63 | ND | 0'51 | 96'53 | 9'75 | 1'34 | 2'07 | 6'52 |
| 9 | 0'16 | 0'91 | ND | 3'15 | 181'58 | 15'75 | 1'69 | 5'50 | 93'63 |
| 10 | 0'19 | 0'72 | 0'31 | 2'71 | 68'00 | 22'75 | 1'75 | 2'19 | 12'63 |
| 11 | 0'07 | 1'00 | 0'88 | 3'10 | 96'07 | 70'00 | 2'49 | 2'57 | 8'69 |
| 12 | 0'19 | 1'22 | 0'42 | 2'50 | 109'43 | 89'69 | 2'57 | 2'63 | 8'50 |
| 13 | 0'72 | 3'00 | 2'46 | 2'74 | 78'15 | 9'16 | 3'46 | 8'38 | 10'06 |
| 14 | 0'47 | 1'69 | 1'81 | 2'38 | 93'80 | 6'38 | 2'81 | 6'41 | 11'58 |
| 15 | 0'50 | 1'75 | 0'94 | 4'56 | 107'06 | 7'88 | 2'31 | 6'63 | 10'56 |
| 16 | 0'72 | 2'19 | 1'36 | 2'44 | 69'28 | 8'82 | 2'79 | 5'97 | 16'09 |
| 17 | 0'63 | 2'56 | 2'04 | 1'96 | 80'77 | 36'88 | 3'12 | 7'44 | 5'81 |
| 18 | 0'50 | 2'19 | 1'29 | 1'66 | 97'15 | 17'57 | 2'46 | 6'03 | 5'25 |
| 19 | 0'75 | 3'00 | 1'71 | 1'92 | 114'94 | 37'82 | 3'19 | 7'00 | 6'35 |
| 20 | 1'13 | 4'31 | 3'96 | 2'50 | 215'51 | 10'53 | 5'15 | 1'35 | 9'25 |
| 21 | 1'25 | 4'88 | 3'83 | 2'28 | 104'61 | 14'69 | 5'50 | 2'35 | 9'63 |

TABLA V: 1^{er} MUESTREO: 8/9 junio 1991 - Metales pesados disueltos

| Pto | Cd (µg/L) | Co (µg/L) | Cr (µg/L) | Cu (µg/L) | Fe (µg/L) | Mn (µg/L) | Ni (µg/L) | Pb (µg/L) | Zn (µg/L) |
|-----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | ND | 0'53 | ND | 0'07 | 13'88 | 2'00 | 0'50 | 1'26 | 8'04 |
| 2 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 3 | ND | 0'69 | ND | 0'15 | 23'38 | 2'38 | 0'88 | 3'50 | 20'19 |
| 4 | ND | 0'51 | ND | 0'11 | 26'00 | 3'19 | 1'00 | 1'63 | 14'33 |
| 5 | ND | 0'51 | ND | 0'32 | 17'75 | 2'88 | 0'88 | 1'50 | 9'38 |
| 6 | ND | 0'88 | ND | 0'23 | 42'69 | 6'25 | 1'56 | 2'44 | 13'92 |
| 7 | ND | 0'51 | ND | 0'02 | 19'75 | 1'63 | 1'13 | 1'19 | 6'43 |
| 8 | ND | 0'63 | ND | 0'08 | 34'29 | 4'38 | 1'09 | 2'07 | 6'23 |
| 9 | ND | 0'50 | ND | 1'63 | 62'62 | 9'19 | 1'67 | 2'00 | 16'19 |
| 10 | ND | 0'69 | ND | 0'82 | 28'25 | 3'82 | 1'83 | 1'13 | 6'50 |
| 11 | 0'07 | 0'63 | ND | 1'80 | 20'19 | 11'38 | 1'21 | 2'00 | 8'43 |
| 12 | ND | 0'75 | ND | 0'56 | 28'33 | 22'69 | 1'98 | 1'94 | 7'50 |
| 13 | 0'63 | 3'00 | 1'59 | 0'61 | 13'58 | 4'63 | 3'25 | 5'63 | 7'69 |
| 14 | 0'25 | 1'63 | 1'42 | 0'68 | 22'17 | 2'69 | 2'69 | 3'63 | 10'13 |
| 15 | 0'25 | 1'76 | 0'62 | 0'69 | 24'84 | 2'63 | 2'25 | 2'76 | 7'87 |
| 16 | 0'44 | 2'13 | 1'33 | 0'51 | 28'29 | 4'57 | 2'79 | 4'76 | 9'13 |
| 17 | 0'50 | 2'63 | 1'56 | 0'78 | 23'83 | 17'82 | 3'00 | 5'38 | 4'69 |
| 18 | 0'38 | 2'25 | 1'25 | 0'63 | 29'08 | 8'57 | 2'50 | 6'07 | 4'62 |
| 19 | 0'75 | 3'00 | 1'69 | 0'65 | 46'62 | 11'26 | 3'25 | 6'51 | 5'00 |
| 20 | 1'13 | 4'25 | 2'69 | 1'20 | 69'21 | 5'50 | 4'47 | 9'69 | 7'75 |
| 21 | 1'13 | 4'75 | 3'50 | 1'45 | 58'81 | 9'63 | 4'81 | 12'25 | 4'81 |

TABLA VI: 2° MUESTREO TOTAL: 14/15 septiembre 1991 - Parámetros físico/químicos

| Pto | T _{amb} (°C) | T _{agua} (°C) | pH | Conduct 20 °C (μS/cm) | R.S. 180 °C (mg/L) | Sólidos dts (mg/L) | O ₂ dto. (%O ₂ sat) | CO ₂ libre (mg/L) |
|-----|--------------------------|---------------------------|-----|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|--|------------------------------------|
| 1 | 23'0 | 14'0 | 5'2 | 35'68 | 38'30 | 27'40 | 95'2 | 0'79 |
| 2 | 25'8 | 13'0 | 6'9 | 27'94 | 38'75 | 26'95 | 100'0 | 2'29 |
| 3 | 25'8 | 16'0 | 7'0 | 30'95 | 40'15 | 30'55 | 104'6 | 1'32 |
| 4 | 23'8 | 16'0 | 7'0 | 35'68 | 44'42 | 30'75 | 104'6 | 1'67 |
| 5 | 23'8 | 16'0 | 6'7 | 19'27 | 32'07 | 18'50 | 104'6 | 2'90 |
| 6 | 22'2 | 16'0 | 7'0 | 37'40 | 46'70 | 32'40 | 99'4 | 2'20 |
| 7 | 25'2 | 13'0 | 7'0 | 18'40 | 31'12 | 17'60 | 100'0 | 3'08 |
| 8 | 25'3 | 15'3 | 6'8 | 25'28 | 37'67 | 25'15 | 88'7 | 1'32 |
| 9 | 26'9 | 19'0 | 6'9 | 39'98 | 56'05 | 34'45 | 102'1 | 1'32 |
| 10 | 26'3 | 22'0 | 7'0 | 50'30 | 60'87 | 39'35 | 104'3 | 2'99 |
| 11 | 25'4 | 15'0 | 6'8 | 46'42 | 51'65 | 40'75 | 139'3 | 3'52 |
| 12 | 25'2 | 15'0 | 6'9 | 49'00 | 53'15 | 38'95 | 130'1 | 2'20 |
| 13 | 24'3 | 17'0 | 7'2 | 69'64 | 80'72 | 66'95 | 115'3 | 1'58 |
| 14 | 27'6 | 14'0 | 7'2 | 87'70 | 101'95 | 82'95 | 77'2 | 3'61 |
| 15 | 28'1 | 13'0 | 7'4 | 88'56 | 103'55 | 85'40 | 69'6 | 2'99 |
| 16 | 21'8 | 17'0 | 7'3 | 81'68 | 86'40 | 77'00 | 104'6 | 2'20 |
| 17 | 28'5 | 18'0 | 7'3 | 82'54 | 81'07 | 74'50 | 115'5 | 2'20 |
| 18 | 25'2 | 15'0 | 7'3 | 85'11 | 87'32 | 75'90 | 112'7 | 1'76 |
| 19 | 28'8 | 18'0 | 7'5 | 141'00 | 141'60 | 135'80 | 120'9 | 4'14 |
| 20 | 24'6 | 19'0 | 7'6 | 151'31 | 144'20 | 141'35 | 111'0 | 1'76 |
| 21 | 24'2 | 18'0 | 7'7 | 201'18 | 183'00 | 190'40 | 91'5 | 4'31 |

TABLA VII: 2° MUESTREO TOTAL - 14/15 septiembre 1991

Parámetros de contaminación

| Pto | Oxid. KMnO_4 (mg O_2 /L) | NO_3^- (mg/L) | NO_2^- (mg/L) | NH_3 (mg/L) |
|-----|---|---------------------------|---------------------------|-------------------------|
| 1 | 2'09 | ND | ND | ND |
| 2 | 1'31 | ND | ND | ND |
| 3 | 1'11 | ND | ND | ND |
| 4 | 3'66 | ND | ND | ND |
| 5 | 3'37 | ND | 0'03 | ND |
| 6 | 3'02 | ND | 0'03 | 0'10 |
| 7 | 0'95 | ND | 0'05 | ND |
| 8 | 0'95 | ND | 0'05 | ND |
| 9 | 3'23 | 5'00 | 0'05 | ND |
| 10 | 5'72 | 2'50 | ND | ND |
| 11 | 3'60 | 5'00 | 0'03 | ND |
| 12 | 2'92 | ND | 0'05 | ND |
| 13 | 2'20 | 10'00 | 0'05 | ND |
| 14 | 1'37 | ND | 0'05 | ND |
| 15 | 1'47 | ND | 0'03 | ND |
| 16 | 3'39 | ND | 0'05 | ND |
| 17 | 3'11 | ND | ND | ND |
| 18 | 2'38 | ND | 0'03 | 0'25 |
| 19 | 2'30 | ND | ND | ND |
| 20 | 2'80 | ND | 0'10 | ND |
| 21 | 2'20 | 2'50 | 0'03 | ND |

TABLA VIII: 2° MUESTREO: 14/15 septiembre 1991 - Metales pesados totales

| Pto | Cd ($\mu\text{g/L}$) | Co ($\mu\text{g/L}$) | Cr ($\mu\text{g/L}$) | Cu ($\mu\text{g/L}$) | Fe ($\mu\text{g/L}$) | Mn ($\mu\text{g/L}$) | Ni ($\mu\text{g/L}$) | Pb ($\mu\text{g/L}$) | Zn ($\mu\text{g/L}$) |
|-----|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 1 | 0'75 | 0'63 | 0'66 | 1'50 | 75'32 | 9'91 | 1'28 | 1'76 | 7'57 |
| 2 | 1'00 | 0'72 | 0'47 | 1'08 | 39'35 | 3'07 | 7'38 | 4'54 | 104'44 |
| 3 | 1'07 | 0'75 | 0'38 | 0'54 | 69'07 | 9'22 | 3'25 | 3'01 | 42'26 |
| 4 | 0'75 | 0'72 | 0'57 | 1'41 | 76'88 | 9'06 | 1'32 | 2'79 | 24'38 |
| 5 | 1'50 | 0'72 | 0'50 | 3'43 | 83'44 | 13'94 | 2'44 | 1'88 | 47'25 |
| 6 | 1'13 | 0'79 | 0'57 | 0'99 | 194'07 | 17'22 | 1'82 | 21'38 | 16'69 |
| 7 | 0'75 | 0'57 | 0'44 | 0'44 | 77'19 | 3'53 | 1'07 | 1'56 | 5'44 |
| 8 | 0'88 | 0'75 | 0'50 | 2'07 | 72'82 | 5'32 | 1'16 | 1'56 | 5'19 |
| 9 | 1'00 | 1'07 | 0'53 | 4'12 | 268'44 | 23'44 | 2'10 | 3'10 | 115'07 |
| 10 | 1'00 | 1'13 | 0'47 | 4'43 | 341'88 | 67'50 | 2'50 | 5'63 | 19'91 |
| 11 | 0'94 | 1'19 | 0'44 | 4'09 | 278'75 | 326'25 | 1'94 | 2'88 | 10'88 |
| 12 | 1'38 | 1'28 | 0'50 | 2'34 | 336'88 | 261'25 | 2'26 | 3'50 | 17'63 |
| 13 | 1'00 | 1'38 | 0'78 | 1'87 | 128'75 | 14'32 | 2'13 | 4'01 | 13'35 |
| 14 | 0'75 | 1'63 | 0'63 | 1'30 | 96'88 | 6'44 | 2'78 | 4'13 | 8'72 |
| 15 | 1'00 | 1'79 | 0'72 | 2'26 | 129'38 | 10'47 | 2'85 | 5'63 | 14'10 |
| 16 | 0'88 | 1'57 | 0'63 | 3'07 | 157'19 | 15'25 | 2'32 | 2'97 | 10'97 |
| 17 | 1'13 | 1'50 | 0'53 | 2'06 | 118'44 | 12'72 | 2'13 | 2'69 | 7'16 |
| 18 | 0'82 | 1'50 | 0'63 | 2'20 | 108'76 | 12'63 | 2'47 | 3'59 | 6'44 |
| 19 | 1'19 | 2'31 | 1'10 | 1'56 | 112'51 | 16'85 | 3'10 | 5'69 | 10'06 |
| 20 | 1'38 | 2'47 | 1'07 | 1'99 | 150'63 | 7'13 | 3'31 | 5'66 | 8'35 |
| 21 | 1'38 | 3'35 | 1'47 | 1'86 | 115'94 | 14'16 | 4'04 | 8'13 | 9'31 |

TABLA IX: 2° MUESTREO: 14/15 septiembre 1991 - Metales pesados disueltos

| Pto | Cd ($\mu\text{g/L}$) | Co ($\mu\text{g/L}$) | Cr ($\mu\text{g/L}$) | Cu ($\mu\text{g/L}$) | Fe ($\mu\text{g/L}$) | Mn ($\mu\text{g/L}$) | Ni ($\mu\text{g/L}$) | Pb ($\mu\text{g/L}$) | Zn ($\mu\text{g/L}$) |
|-----|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 1 | 0'32 | 0'69 | ND | 0'52 | 27'38 | 3'88 | 1'00 | 0'88 | 4'38 |
| 2 | 0'63 | 0'57 | ND | 0'40 | 22'13 | 1'75 | 0'87 | 2'07 | 86'38 |
| 3 | 0'38 | 0'63 | ND | 0'25 | 48'63 | 7'50 | 0'87 | 2'00 | 29'38 |
| 4 | 0'25 | 0'75 | ND | 1'13 | 40'07 | 6'19 | 0'81 | 2'07 | 14'57 |
| 5 | 0'19 | 0'44 | ND | 0'71 | 39'01 | 6'07 | 0'94 | 1'57 | 7'63 |
| 6 | 0'25 | 0'69 | ND | 0'75 | 106'00 | 11'38 | 1'31 | 14'13 | 8'00 |
| 7 | 0'22 | 0'50 | ND | 0'42 | 35'32 | 2'00 | 0'56 | 1'44 | 4'00 |
| 8 | 0'25 | 0'75 | ND | 0'71 | 31'75 | 2'57 | ND | 1'51 | 3'69 |
| 9 | 0'35 | 0'88 | ND | 1'51 | 165'63 | 13'88 | 1'13 | 2'25 | 6'82 |
| 10 | 0'32 | 0'88 | ND | 1'71 | 113'69 | 35'13 | 0'94 | 4'88 | 15'69 |
| 11 | 0'25 | 1'19 | ND | 2'10 | 160'00 | 256'50 | 1'87 | 1'91 | 7'85 |
| 12 | 0'25 | 0'94 | ND | 1'38 | 146'88 | 108'75 | 1'19 | 2'47 | 12'01 |
| 13 | 0'32 | 1'38 | ND | 1'02 | 101'69 | 8'57 | 1'19 | 2'60 | 6'50 |
| 14 | 0'50 | 1'69 | ND | 1'12 | 75'75 | 2'13 | 1'44 | 2'32 | 6'63 |
| 15 | 0'50 | 1'57 | ND | 0'87 | 78'57 | 3'75 | 1'50 | 3'13 | 9'88 |
| 16 | 0'53 | 1'57 | ND | 1'12 | 68'07 | 7'63 | 1'38 | 2'88 | 3'76 |
| 17 | 0'41 | 1'38 | ND | 0'78 | 64'07 | 7'75 | 2'00 | 2'63 | 4'82 |
| 18 | 0'50 | 1'50 | ND | 0'63 | 58'50 | 6'38 | 1'79 | 2'75 | 4'88 |
| 19 | 0'79 | 2'25 | 1'08 | 0'85 | 55'19 | 5'94 | 2'25 | 5'35 | 5'51 |
| 20 | 0'75 | 2'50 | 1'00 | 0'81 | 56'88 | 3'57 | 2'13 | 5'50 | 4'19 |
| 21 | 0'91 | 3'07 | 1'17 | 0'69 | 49'44 | 7'19 | 3'19 | 7'38 | 5'94 |

TABLA X: 3° MUESTREO TOTAL: 9/10 noviembre 1991 - Parámetros físico/químicos

| Pto | T _{amb} (°C) | T _{agua} (°C) | pH | Conduct 20 °C (μS/cm) | R.S. 180 °C (mg/L) | Sólidos dtos (mg/L) | O ₂ dto. (%O ₂ sat) | CO ₂ libre (mg/L) |
|-----|--------------------------|---------------------------|-----|-----------------------------|--------------------------|---------------------------|--|------------------------------------|
| 1 | 9'5 | 7'0 | 6'2 | 23'00 | 33'55 | 18'20 | 104'6 | 3'08 |
| 2 | 8'5 | 6'0 | 6'2 | 22'19 | 31'00 | 16'70 | 95'4 | 3'17 |
| 3 | 8'5 | 6'5 | 6'6 | 22'39 | 29'85 | 16'85 | 87'3 | 2'82 |
| 4 | 5'6 | 6'0 | 6'6 | 22'39 | 32'67 | 25'20 | 87'1 | 2'20 |
| 5 | 6'3 | 5'5 | 6'2 | 15'34 | 22'52 | 12'05 | 102'3 | 3'08 |
| 6 | 5'8 | 6'0 | 6'4 | 24'41 | 30'77 | 19'55 | 76'3 | 2'20 |
| 7 | 4'8 | 6'0 | 5'6 | 26'43 | 41'75 | 27'15 | 24'9 | NS |
| 8 | 5'1 | 6'5 | - | - | 32'27 | 25'95 | 78'1 | 4'84 |
| 9 | 4'6 | 4'0 | 6'3 | 25'02 | 32'40 | 24'75 | 73'2 | 2'55 |
| 10 | 5'5 | 6'5 | 6'3 | 42'87 | 49'45 | 36'35 | 84'0 | NS |
| 11 | 6'9 | 9'0 | 6'6 | 50'44 | 47'72 | 43'60 | 82'2 | 3'34 |
| 12 | 4'6 | 7'0 | 6'7 | 56'48 | 55'45 | 44'70 | 79'1 | 2'38 |
| 13 | 12'5 | 10'0 | 7'1 | 185'60 | 164'33 | 155'55 | 101'6 | 2'99 |
| 14 | 9'0 | 10'0 | 7'1 | 102'89 | 89'10 | 89'40 | 77'8 | 0'44 |
| 15 | 10'0 | 10'0 | 7'2 | 100'87 | 93'93 | 88'05 | 87'0 | 2'02 |
| 16 | 10'5 | 10'0 | 7'1 | 133'15 | 129'18 | 111'20 | 91'6 | 2'90 |
| 17 | 10'0 | 9'5 | 7'2 | 131'13 | 133'88 | 112'70 | 97'6 | 2'20 |
| 18 | 10'6 | 10'0 | 7'2 | 121'05 | 116'35 | 103'10 | 87'9 | 3'34 |
| 19 | 10'6 | 10'0 | 7'4 | 286'46 | 195'90 | 187'30 | 87'9 | NS |
| 20 | 9'5 | 8'0 | 7'4 | 234'02 | 216'70 | 204'00 | 91'5 | 2'46 |
| 21 | 9'9 | 10'0 | 7'6 | 296'56 | 267'63 | 258'85 | 105'3 | 6'60 |

TABLA XI: 3^{er} MUESTREO TOTAL - 9/10 noviembre 1991

Parámetros de contaminación

| Pto | Oxid. KMnO_4 (mg O_2 /L) | NO_3^- (mg/L) | NO_2^- (mg/L) | NH_3 (mg/L) |
|-----|---|---------------------------|---------------------------|-------------------------|
| 1 | 2'09 | ND | 0'05 | ND |
| 2 | 3'19 | ND | ND | ND |
| 3 | 2'51 | ND | 0'05 | ND |
| 4 | 2'82 | ND | 0'03 | ND |
| 5 | 2'87 | ND | 0'05 | ND |
| 6 | 2'87 | ND | 0'05 | ND |
| 7 | 3'16 | 2'50 | 0'05 | ND |
| 8 | - | 2'50 | 0'05 | ND |
| 9 | 3'15 | ND | ND | ND |
| 10 | 4'84 | ND | ND | ND |
| 11 | 4'14 | ND | 0'05 | ND |
| 12 | 3'96 | ND | 0'05 | ND |
| 13 | 2'16 | 2'50 | 0'08 | ND |
| 14 | 2'02 | 5'00 | ND | ND |
| 15 | 2'14 | ND | 0'03 | ND |
| 16 | 2'07 | 2'50 | 0'03 | ND |
| 17 | 2'49 | 5'00 | 0'03 | ND |
| 18 | 2'30 | ND | 0'03 | ND |
| 19 | 2'05 | ND | 0'03 | ND |
| 20 | 2'79 | ND | 0'03 | ND |
| 21 | 2'96 | ND | 0'03 | ND |

TABLA XII: 3^{er} MUESTREO: 9/10 noviembre 1991 - Metales pesados totales

| Pto | Cd (µg/L) | Co (µg/L) | Cr (µg/L) | Cu (µg/L) | Fe (µg/L) | Mn (µg/L) | Ni (µg/L) | Pb (µg/L) | Zn (µg/L) |
|-----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | ND | 0'54 | 0'35 | 1'69 | 46'88 | 3'78 | 1'44 | 1'97 | 5'35 |
| 2 | 0'50 | 0'60 | 0'35 | 1'49 | 32'19 | 2'54 | 1'32 | 5'94 | 57'57 |
| 3 | 0'25 | 0'88 | 0'44 | 1'08 | 37'50 | 3'75 | 1'85 | 2'91 | 19'19 |
| 4 | 0'25 | 0'88 | 0'53 | 1'15 | 68'75 | 5'04 | 2'75 | 4'50 | 16'22 |
| 5 | 0'13 | 0'50 | 0'57 | 1'68 | 33'75 | 4'91 | 1'03 | 3'38 | 20'16 |
| 6 | 0'25 | 0'75 | 0'44 | 1'80 | 65'94 | 8'41 | 3'50 | 3'50 | 13'57 |
| 7 | 0'38 | 1'16 | 0'50 | 2'73 | 181'57 | 178'13 | 2'69 | 5'50 | 18'16 |
| 8 | 0'25 | 0'75 | 0'38 | 2'08 | 38'63 | 6'50 | 1'13 | 3'75 | 5'32 |
| 9 | 0'25 | 1'07 | 0'41 | 1'98 | 291'07 | 39'38 | 2'22 | 6'69 | 27'72 |
| 10 | 0'25 | 1'88 | 0'63 | 2'59 | 1381'88 | 328'76 | 3'69 | 3'16 | 18'28 |
| 11 | 0'25 | 1'19 | 0'44 | 1'94 | 131'57 | 252'50 | 4'66 | 2'78 | 7'41 |
| 12 | 0'25 | 1'19 | 0'47 | 1'60 | 138'44 | 77'82 | 2'56 | 2'60 | 9'10 |
| 13 | 1'13 | 3'82 | 1'25 | 5'25 | 70'32 | 13'57 | 5'67 | 8'38 | 5'25 |
| 14 | 0'50 | 2'01 | 0'72 | 1'30 | 65'32 | 2'13 | 5'16 | 4'72 | 8'69 |
| 15 | 0'50 | 1'94 | 0'69 | 1'41 | 60'00 | 2'82 | 2'63 | 4'38 | 6'57 |
| 16 | 0'72 | 2'28 | 1'10 | 1'87 | 125'94 | 15'79 | 4'41 | 5'81 | 14'16 |
| 17 | 0'75 | 2'51 | 1'00 | 1'64 | 78'44 | 17'07 | 3'54 | 5'66 | 10'01 |
| 18 | 0'63 | 2'38 | 0'94 | 1'90 | 82'19 | 27'32 | 3'28 | 4'78 | 9'25 |
| 19 | 1'00 | 4'63 | 1'53 | 2'05 | 85'32 | 10'91 | 6'04 | 8'38 | 10'01 |
| 20 | 1'19 | 4'32 | 1'76 | 2'03 | 103'44 | 4'57 | 8'13 | 11'03 | 12'79 |
| 21 | 1'25 | 5'38 | 1'88 | 2'14 | 113'75 | 8'85 | 9'19 | 11'54 | 11'26 |

TABLA XIII: 3^{er} MUESTREO: 9/10 noviembre 1991 - Metales pesados disueltos

| Pto | Cd (µg/L) | Co (µg/L) | Cr (µg/L) | Cu (µg/L) | Fe (µg/L) | Mn (µg/L) | Ni (µg/L) | Pb (µg/L) | Zn (µg/L) |
|-----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | ND | 0'57 | ND | 0'89 | 15'88 | 2'07 | 0'94 | 1'38 | 5'00 |
| 2 | 0'25 | 0'63 | ND | 1'09 | 19'44 | 1'88 | 0'88 | 4'25 | 54'19 |
| 3 | 0'25 | 0'82 | ND | 0'53 | 31'75 | 2'44 | 0'75 | 2'07 | 19'19 |
| 4 | 0'50 | 0'66 | 0'50 | 1'00 | 33'26 | 3'57 | 1'13 | 2'82 | 17'88 |
| 5 | ND | 0'50 | ND | 1'19 | 30'63 | 3'00 | 1'07 | 1'60 | 8'32 |
| 6 | 0'19 | 0'75 | ND | 0'56 | 54'38 | 6'88 | 1'38 | 3'13 | 13'13 |
| 7 | 0'32 | 0'69 | 0'44 | 1'00 | 103'07 | 160'32 | 2'53 | 2'82 | 13'26 |
| 8 | 0'19 | 0'53 | ND | 0'56 | 34'07 | 6'13 | 0'94 | 1'63 | 5'32 |
| 9 | 0'25 | 0'88 | ND | 0'56 | 57'13 | 10'19 | 1'19 | 4'25 | 10'57 |
| 10 | 0'25 | 1'63 | ND | 0'75 | 702'50 | 270'00 | 1'82 | 2'00 | 13'69 |
| 11 | 0'25 | 0'94 | ND | 0'86 | 54'25 | 188'13 | 1'88 | 2'38 | 7'51 |
| 12 | 0'25 | 1'25 | ND | 1'02 | 50'38 | 17'63 | 2'32 | 2'50 | 5'19 |
| 13 | 0'94 | 3'57 | 0'69 | 1'22 | 19'13 | 8'07 | 3'88 | 6'50 | 5'25 |
| 14 | 0'50 | 1'63 | 0'50 | 1'39 | 31'38 | 1'50 | 2'63 | 3'38 | 6'26 |
| 15 | 0'50 | 1'88 | ND | 1'49 | 33'25 | 1'75 | 2'51 | 3'07 | 6'19 |
| 16 | 0'57 | 2'19 | 0'75 | 1'30 | 45'51 | 9'44 | 3'19 | 4'13 | 5'26 |
| 17 | 0'63 | 2'25 | 0'82 | 1'49 | 47'32 | 11'19 | 2'94 | 4'63 | 8'19 |
| 18 | 0'50 | 2'00 | 0'75 | 1'32 | 33'63 | 6'63 | 2'57 | 4'00 | 5'57 |
| 19 | 1'00 | 3'56 | 1'50 | 1'26 | 22'57 | 6'63 | 4'82 | 8'25 | 5'63 |
| 20 | 1'07 | 3'76 | 1'13 | 1'34 | 31'25 | 3'19 | 5'13 | 8'00 | 5'44 |
| 21 | 1'25 | 4'47 | 1'63 | 1'23 | 29'69 | 6'38 | 5'69 | 10'88 | 5'26 |

TABLA XIV: 4° MUESTREO TOTAL: 18/19 enero 1992 - Parámetros físico/químicos

| Pto | T _{amb} (°C) | T _{agua} (°C) | pH | Conduct 20 °C (μS/cm) | R.S. 180 °C (mg/L) | Sólidos dtos (mg/L) | O ₂ dto. (%O ₂ sat) | CO ₂ libre (mg/L) |
|-----|--------------------------|---------------------------|-----|-----------------------------|--------------------------|---------------------------|--|------------------------------------|
| 1 | 5'0 | 2'0 | 7'8 | 20'53 | 43'63 | 22'30 | 96'3 | 0'44 |
| 2 | 4'0 | 1'0 | 8'1 | 21'16 | 35'83 | 20'10 | 93'0 | 0'44 |
| 3 | 5'0 | 2'0 | 8'0 | 22'23 | 35'25 | 22'15 | 85'1 | 0'88 |
| 4 | 6'0 | 2'0 | 7'9 | 23'45 | 37'35 | 21'45 | 89'6 | 0'53 |
| 5 | 6'0 | 2'0 | 8'3 | 22'23 | 34'75 | 20'45 | 110'5 | 0'62 |
| 6 | 3'0 | 1'0 | 8'1 | 24'76 | 34'05 | 21'35 | 98'0 | 0'44 |
| 7 | 1'0 | 0'5 | 8'1 | 20'32 | 34'70 | 14'20 | 90'9 | 0'44 |
| 8 | 1'0 | 1'0 | 7'8 | 21'79 | 35'08 | 19'20 | 93'0 | 0'62 |
| 9 | 5'0 | 1'0 | 8'2 | 25'82 | 47'35 | 25'45 | 108'2 | 0'79 |
| 10 | 0'0 | 0'0 | 7'9 | 35'46 | 48'28 | 33'25 | 95'3 | 0'88 |
| 11 | 2'0 | 0'0 | 7'9 | 44'98 | 50'30 | 30'60 | 89'0 | 0'70 |
| 12 | 4'0 | 2'0 | 8'2 | 56'09 | 61'40 | 39'55 | 56'7 | 0'79 |
| 13 | 11'0 | 5'0 | 8'2 | 283'65 | 274'55 | 247'00 | 95'4 | 0'44 |
| 14 | 8'0 | 6'0 | 7'8 | 89'96 | 88'65 | 82'95 | 82'1 | 0'70 |
| 15 | 1'0 | 6'0 | 8'2 | 95'26 | 94'80 | 85'45 | 115'3 | 0'53 |
| 16 | 3'0 | 6'0 | 8'2 | 112'19 | 109'30 | 100'05 | 107'0 | 0'53 |
| 17 | 5'0 | 7'0 | 8'2 | 112'19 | 100'63 | 96'45 | 119'1 | 0'44 |
| 18 | 7'0 | 8'0 | 8'3 | 106'90 | 103'35 | 82'30 | 173'5 | 0'44 |
| 19 | 6'0 | 5'0 | 8'2 | 173'57 | 142'23 | 140'60 | 101'9 | 0'53 |
| 20 | 3'0 | 3'0 | 8'9 | 245'54 | 212'90 | 211'20 | 103'5 | ND |
| 21 | 3'0 | 2'0 | 8'5 | 309'04 | 273'53 | 250'40 | 126'9 | 0'44 |

TABLA XV: 4° MUESTREO TOTAL - 18/19 enero 1992

Parámetros de contaminación

| Pto | Oxid. KMnO_4 (mg O_2 /L) | NO_3^- (mg/L) | NO_2^- (mg/L) | NH_3 (mg/L) |
|-----|---|---------------------------|---------------------------|-------------------------|
| 1 | 1'41 | ND | 0'05 | ND |
| 2 | 1'77 | ND | 0'03 | ND |
| 3 | 1'68 | 2'50 | 0'03 | ND |
| 4 | 1'53 | ND | 0'03 | ND |
| 5 | 1'27 | 2'50 | 0'03 | ND |
| 6 | 2'08 | 2'50 | 0'05 | ND |
| 7 | 1'54 | 5'00 | 0'05 | ND |
| 8 | 1'32 | 5'00 | 0'05 | ND |
| 9 | 1'90 | ND | 0'03 | ND |
| 10 | 2'62 | 5'00 | 0'05 | 0'25 |
| 11 | 3'51 | ND | 0'05 | 0'25 |
| 12 | 3'13 | 2'50 | 0'05 | ND |
| 13 | 1'32 | ND | 0'03 | ND |
| 14 | 2'35 | ND | 0'03 | ND |
| 15 | 2'89 | ND | 0'03 | 0'25 |
| 16 | 3'13 | ND | 0'08 | ND |
| 17 | 3'56 | ND | 0'08 | ND |
| 18 | 2'30 | 5'00 | 0'08 | ND |
| 19 | 2'40 | ND | 0'05 | ND |
| 20 | 2'80 | ND | 0'05 | ND |
| 21 | 3'11 | ND | 0'03 | ND |

TABLA XVI: 4° MUESTREO: 18/19 enero 1992 - Metales pesados totales

| Pto | Cd (µg/L) | Co (µg/L) | Cr (µg/L) | Cu (µg/L) | Fe (µg/L) | Mn (µg/L) | Ni (µg/L) | Pb (µg/L) | Zn (µg/L) |
|------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 1 | 0'60 | ND | 0'47 | 2'38 | 36'37 | 7'50 | 2'19 | 4'03 | 11'44 |
| 2 | 0'75 | ND | 0'41 | 2'29 | 63'13 | 11'81 | ND | 28'51 | 69'07 |
| 3 | 0'69 | ND | 0'31 | 2'57 | 31'88 | 5'69 | 0'94 | 7'25 | 23'19 |
| 4 | 0'69 | ND | 0'38 | 1'88 | 40'32 | 11'72 | ND | 7'04 | 26'35 |
| 5 | 0'50 | ND | 0'25 | 1'94 | 22'51 | 4'75 | 1'56 | 4'25 | 47'53 |
| 6 | 0'44 | ND | 0'63 | 2'31 | 90'44 | 10'69 | 2'50 | 4'69 | 19'29 |
| 7 | 0'76 | ND | 0'44 | 1'69 | 37'19 | 3'57 | ND | 2'32 | 13'44 |
| 8 | 0'63 | 2'50 | 0'44 | 2'32 | 58'44 | 9'04 | 2'50 | 2'35 | 10'69 |
| 9 | 0'50 | ND | 0'32 | 2'25 | 72'82 | 10'22 | 2'50 | 2'85 | 21'00 |
| 10 | 0'60 | ND | 0'53 | 2'78 | 388'63 | 96'57 | 1'88 | 4'35 | 44'53 |
| 11 | 0'88 | ND | 0'32 | 2'38 | 71'25 | 174'44 | 4'63 | 3'57 | 8'76 |
| 12 | 0'82 | ND | 0'41 | 2'41 | 59'38 | 33'41 | 5'00 | 4'19 | 7'59 |
| 13 | 3'19 | 9'38 | 3'13 | 3'00 | 91'25 | 20'32 | 11'88 | 19'69 | 13'69 |
| 14 | 1'16 | 2'82 | 0'60 | 2'56 | 71'88 | 8'88 | 5'63 | 6'66 | 15'44 |
| 15 | 1'50 | 3'75 | 0'79 | 2'56 | 75'19 | 9'10 | 4'69 | 7'35 | 14'47 |
| 16 | 1'38 | 3'76 | 0'75 | 3'13 | 182'94 | 15'16 | 5'94 | 8'75 | 15'47 |
| 17 | 1'63 | 4'38 | 0'85 | 3'10 | 98'76 | 28'03 | 4'38 | 8'69 | 10'82 |
| 18 | 1'47 | 2'19 | 0'75 | 3'63 | 94'38 | 23'88 | 4'69 | 8'22 | 10'85 |
| 19 | 2'00 | 5'05 | 0'97 | 2'32 | 64'07 | 8'72 | 7'19 | 12'44 | 8'26 |
| 20 | 2'63 | 5'32 | 1'32 | 2'66 | 89'69 | 6'63 | 9'07 | 14'75 | 9'16 |
| 21 | 2'66 | 6'88 | 1'63 | 3'78 | 96'44 | 11'13 | 8'13 | 18'82 | 12'50 |

TABLA XVII: 4° MUESTREO: 18/19 enero 1992 - Metales pesados disueltos

| Pto | Cd (µg/L) | Co (µg/L) | Cr (µg/L) | Cu (µg/L) | Fe (µg/L) | Mn (µg/L) | Ni (µg/L) | Pb (µg/L) | Zn (µg/L) |
|-----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | ND | ND | ND | 1'32 | 18'13 | 3'07 | ND | 2'38 | 9'50 |
| 2 | 0'57 | ND | 0'38 | 1'38 | 11'88 | 2'94 | ND | 3'82 | 45'13 |
| 3 | 0'50 | ND | 0'38 | 1'35 | 15'63 | 2'41 | ND | 2'19 | 21'32 |
| 4 | 0'63 | ND | 0'25 | 1'25 | 15'63 | 2'25 | ND | 3'69 | 20'50 |
| 5 | 0'41 | ND | 0'25 | 1'35 | 16'25 | 2'50 | ND | 2'94 | 22'07 |
| 6 | 0'44 | ND | 0'38 | 2'25 | 36'25 | 8'75 | ND | 2'69 | 18'75 |
| 7 | 0'50 | ND | ND | 1'50 | 36'88 | 3'44 | ND | 1'63 | 8'88 |
| 8 | 0'63 | ND | 0'25 | 1'38 | 23'75 | 5'38 | ND | 1'82 | 9'63 |
| 9 | 0'32 | ND | 0'25 | 1'69 | 51'25 | 7'19 | ND | 1'57 | 13'57 |
| 10 | 0'38 | ND | 0'25 | 1'82 | 81'88 | 59'76 | ND | 2'44 | 15'13 |
| 11 | 0'72 | ND | 0'25 | 1'50 | 21'25 | 58'94 | ND | 3'38 | 7'50 |
| 12 | 0'63 | ND | 0'25 | 1'63 | 43'13 | 25'82 | 3'75 | 2'57 | 6'88 |
| 13 | 2'88 | 6'88 | 2'19 | 2'38 | 26'25 | 14'38 | 6'25 | 16'82 | 8'63 |
| 14 | 0'94 | 2'50 | 0'50 | 1'88 | 63'13 | 2'26 | 3'75 | 5'38 | 8'50 |
| 15 | 1'38 | 3'13 | 0'57 | 1'69 | 50'63 | 3'32 | 3'75 | 6'44 | 11'07 |
| 16 | 1'19 | ND | 0'50 | 1'69 | 53'75 | 5'69 | ND | 5'63 | 7'63 |
| 17 | 1'22 | ND | 0'75 | 1'82 | 43'75 | 17'57 | ND | 6'44 | 9'53 |
| 18 | 1'38 | ND | 0'50 | 1'50 | 34'38 | 4'13 | ND | 5'26 | 6'25 |
| 19 | 1'41 | 4'38 | 0'88 | 2'25 | 30'00 | 3'38 | 5'00 | 9'10 | 7'51 |
| 20 | 2'06 | 5'00 | 1'32 | 2'38 | 28'75 | 4'44 | 5'63 | 14'44 | 7'32 |
| 21 | 2'69 | 6'88 | 1'63 | 2'75 | 26'25 | 6'44 | 6'88 | 15'07 | 9'44 |

TABLA XVIII: 5° MUESTREO TOTAL: 7/8 marzo 1992 - Parámetros físico/químicos

| Pto | T _{amb} (°C) | T _{agua} (°C) | pH | Conduct 20 °C (μS/cm) | R.S. 180 °C (mg/L) | Sólidos dtos (mg/L) | O ₂ dto. (%O ₂ sat) | CO ₂ libre (mg/L) |
|-----|--------------------------|---------------------------|-----|-----------------------------|--------------------------|---------------------------|--|------------------------------------|
| 1 | 9'5 | 5'0 | 7'7 | 22'33 | 34'45 | 23'30 | 80'8 | 0'97 |
| 2 | 12'6 | 5'0 | 7'5 | 24'66 | 36'90 | 25'10 | 97'0 | 0'88 |
| 3 | 15'4 | 6'0 | 7'9 | 25'24 | 36'80 | 25'85 | 91'2 | 1'06 |
| 4 | 11'1 | 7'0 | 7'7 | 26'02 | 34'90 | 23'10 | 85'0 | 0'97 |
| 5 | 12'8 | 5'5 | 7'1 | 16'78 | 25'55 | 15'10 | 92'5 | 0'88 |
| 6 | 8'0 | 5'0 | 7'6 | 28'16 | 36'25 | 27'10 | 91'4 | 1'58 |
| 7 | 12'5 | 5'0 | 7'1 | 22'13 | 30'18 | 20'20 | 97'0 | 1'06 |
| 8 | 9'9 | 6'5 | 7'2 | 21'55 | 31'08 | 21'45 | 88'2 | 0'79 |
| 9 | 5'4 | 6'0 | 7'4 | 29'13 | 35'65 | 25'80 | 92'9 | 1'32 |
| 10 | 11'5 | 7'0 | 7'3 | 36'40 | 41'58 | 27'30 | 108'0 | 1'32 |
| 11 | 10'4 | 2'0 | 7'6 | 47'09 | 48'08 | 33'70 | 97'0 | 1'58 |
| 12 | 15'6 | 8'0 | 7'9 | 54'37 | 53'75 | 42'05 | 110'7 | 0'70 |
| 13 | 18'8 | 10'5 | 8'2 | 296'11 | 268'55 | 256'90 | 127'8 | 0'62 |
| 14 | 18'4 | 5'0 | 7'6 | 87'38 | 95'83 | 74'90 | 76'0 | 0'97 |
| 15 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 16 | 13'7 | 7'0 | 8'0 | 96'11 | 98'63 | 79'15 | 106'3 | 0'88 |
| 17 | 15'7 | 7'0 | 8'1 | 102'91 | 99'73 | 82'30 | 103'7 | 0'88 |
| 18 | 16'4 | 7'0 | 8'3 | 97'09 | 91'30 | 82'15 | 97'8 | 0'44 |
| 19 | 18'4 | 10'0 | 7'6 | 188'35 | 203'85 | 166'50 | 91'6 | 1'58 |
| 20 | 14'0 | 12'0 | 8'7 | 213'59 | 200'00 | 177'95 | 140'9 | ND |
| 21 | 14'2 | 7'0 | 8'4 | 275'72 | 246'33 | 233'40 | 136'1 | ND |

TABLA XIX: 5° MUESTREO TOTAL - 7/8 marzo 1992

Parámetros de contaminación

| Pto | Oxid. KMnO_4 (mg O_2 /L) | NO_3^- (mg/L) | NO_2^- (mg/L) | NH_3 (mg/L) |
|-----|---|---------------------------|---------------------------|-------------------------|
| 1 | 2'19 | 2'50 | - | ND |
| 2 | 2'63 | ND | - | ND |
| 3 | 3'00 | ND | - | ND |
| 4 | 2'70 | ND | - | ND |
| 5 | 3'03 | ND | - | ND |
| 6 | 2'79 | ND | - | ND |
| 7 | 2'96 | ND | - | ND |
| 8 | 3'42 | ND | - | ND |
| 9 | 3'58 | ND | - | ND |
| 10 | 3'67 | 5'00 | - | ND |
| 11 | 3'68 | ND | - | ND |
| 12 | 3'81 | 2'50 | - | ND |
| 13 | 2'47 | 5'00 | - | 0'25 |
| 14 | 2'71 | ND | - | ND |
| 15 | - | - | - | - |
| 16 | 2'65 | ND | - | 0'25 |
| 17 | 3'17 | ND | - | ND |
| 18 | 3'12 | 5'00 | - | 0'25 |
| 19 | 2'62 | ND | - | ND |
| 20 | 3'24 | ND | - | 0'25 |
| 21 | 2'51 | 7'50 | - | 0'25 |

TABLA XX: 5° MUESTREO: 7/8 marzo 1992 - Metales pesados totales

| Pto | Cd (µg/L) | Co (µg/L) | Cr (µg/L) | Cu (µg/L) | Fe (µg/L) | Mn (µg/L) | Ni (µg/L) | Pb (µg/L) | Zn (µg/L) |
|-----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 0'47 | ND | 0'47 | 1'85 | 95'32 | 10'78 | 3'76 | 4'51 | 9'38 |
| 2 | 0'66 | ND | 0'38 | 2'35 | 76'88 | 5'35 | 1'88 | 16'25 | 63'44 |
| 3 | 0'57 | ND | 0'38 | 1'75 | 61'57 | 3'94 | ND | 7'69 | 26'57 |
| 4 | 0'57 | ND | 0'35 | 2'44 | 41'57 | 3'35 | 3'44 | 5'29 | 21'69 |
| 5 | 0'41 | ND | 0'32 | 2'29 | 48'13 | 6'16 | 2'82 | 4'41 | 19'26 |
| 6 | 0'57 | ND | 0'35 | 2'03 | 88'13 | 9'60 | 3'13 | 4'51 | 20'88 |
| 7 | 0'47 | ND | 0'38 | 1'69 | 46'88 | 4'88 | 2'50 | 2'72 | 7'63 |
| 8 | 0'50 | ND | 0'38 | 1'50 | 47'51 | 4'19 | 2'82 | 4'82 | 16'25 |
| 9 | 0'31 | ND | 0'38 | 1'60 | 81'88 | 9'75 | 3'44 | 4'57 | 10'88 |
| 10 | 0'57 | ND | 0'50 | 2'75 | 190'63 | 51'19 | 3'44 | 3'32 | 51'35 |
| 11 | 0'63 | ND | 0'38 | 1'72 | 94'38 | 46'19 | 3'44 | 3'72 | 15'82 |
| 12 | 0'57 | ND | 0'38 | 1'69 | 83'75 | 19'25 | 4'69 | 3'26 | 10'32 |
| 13 | 2'63 | 7'94 | 1'69 | 2'85 | 124'69 | 22'03 | 9'38 | 15'25 | 8'25 |
| 14 | 0'69 | 2'50 | 0'66 | 2'06 | 75'32 | 4'03 | 6'88 | 7'57 | 10'26 |
| 15 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 16 | 1'00 | 2'50 | 0'66 | 2'41 | 94'38 | 6'44 | 5'00 | 5'88 | 6'03 |
| 17 | 1'00 | 2'50 | 1'00 | 1'76 | 88'75 | 16'60 | 5'63 | 7'69 | 9'19 |
| 18 | 1'00 | 3'75 | 0'75 | 1'91 | 85'00 | 15'07 | 3'44 | 6'88 | 4'25 |
| 19 | 1'82 | 6'25 | 1'32 | 2'41 | 82'50 | 12'22 | 7'50 | 11'13 | 10'76 |
| 20 | 1'94 | 5'94 | 1'25 | 2'50 | 118'13 | 7'50 | 8'75 | 12'25 | 7'63 |
| 21 | 2'07 | 8'13 | 1'53 | 3'25 | 78'94 | 9'04 | 9'07 | 20'32 | 9'41 |

TABLA XXI: 5° MUESTREO: 7/8 marzo 1992 - Metales pesados disueltos

| Pto | Cd (µg/L) | Co (µg/L) | Cr (µg/L) | Cu (µg/L) | Fe (µg/L) | Mn (µg/L) | Ni (µg/L) | Pb (µg/L) | Zn (µg/L) |
|-----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | ND | ND | 0'25 | 1'69 | 16'88 | 3'63 | ND | 3'44 | 7'38 |
| 2 | 0'57 | ND | 0'25 | 2'07 | 15'63 | 2'82 | ND | 8'50 | 57'86 |
| 3 | 0'38 | ND | 0'13 | 1'50 | 15'63 | 1'76 | ND | 5'19 | 26'32 |
| 4 | 0'38 | ND | 0'25 | 1'44 | 19'38 | 2'69 | ND | 4'07 | 20'69 |
| 5 | 0'38 | ND | ND | 1'76 | 24'38 | 2'75 | ND | 4'00 | 10'32 |
| 6 | 0'44 | ND | 0'25 | 1'69 | 44'38 | 8'19 | ND | 3'88 | 16'16 |
| 7 | ND | ND | 0'38 | 1'38 | 40'00 | 1'57 | ND | 2'13 | 6'88 |
| 8 | 0'38 | ND | ND | 1'19 | 45'00 | 3'32 | ND | 1'82 | 5'63 |
| 9 | 0'38 | ND | 0'25 | 1'38 | 66'25 | 7'00 | ND | 2'63 | 6'38 |
| 10 | 0'35 | ND | 0'25 | 1'69 | 115'63 | 44'16 | ND | 2'82 | 17'07 |
| 11 | 0'41 | ND | ND | 1'50 | 23'75 | 3'25 | ND | 2'50 | 12'88 |
| 12 | 0'44 | ND | 0'25 | 1'57 | 18'13 | 5'69 | 4'38 | 3'19 | 5'47 |
| 13 | 1'41 | 7'50 | 1'38 | 2'25 | 33'75 | 20'00 | 9'38 | 12'00 | 7'35 |
| 14 | 0'50 | ND | 0'50 | 1'57 | 63'13 | 3'88 | 4'38 | 5'51 | 7'13 |
| 15 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 16 | 0'66 | ND | 0'50 | 2'26 | 33'75 | 4'32 | 5'00 | 5'26 | 5'00 |
| 17 | 0'88 | ND | 0'75 | 1'63 | 25'00 | 12'69 | 5'63 | 5'88 | 6'88 |
| 18 | 0'72 | 3'13 | 0'57 | 1'88 | 25'63 | 8'82 | ND | 5'25 | 2'25 |
| 19 | 1'38 | 5'00 | 1'13 | 2'38 | 30'00 | 3'82 | 7'50 | 10'88 | 6'72 |
| 20 | 1'25 | 5'63 | 1'19 | 2'13 | 35'63 | 5'50 | 6'88 | 9'91 | 7'13 |
| 21 | 1'56 | 7'50 | 1'57 | 2'22 | 32'50 | 8'60 | 7'50 | 11'94 | 7'63 |

TABLA XXII: 6° MUESTREO TOTAL: 9/10 mayo 1992 - Parámetros físico/químicos

| Pto | T _{amb} (°C) | T _{agua} (°C) | pH | Conduct 20 °C (μS/cm) | R.S. 180 °C (mg/L) | Sólidos dtos (mg/L) | O ₂ dto. (%O ₂ sat) | CO ₂ libre (mg/L) |
|-----|--------------------------|---------------------------|-----|-----------------------------|--------------------------|---------------------------|--|------------------------------------|
| 1 | 22'1 | 11'8 | 7'0 | 19'56 | 34'13 | 26'40 | 95'4 | 1'76 |
| 2 | 22'5 | 12'3 | 6'7 | 21'79 | 34'15 | 25'05 | 72'4 | 0'97 |
| 3 | 21'0 | 14'1 | 6'6 | 22'15 | 33'45 | 26'35 | 88'4 | 1'14 |
| 4 | 20'2 | 15'1 | 6'8 | 21'97 | 36'33 | 24'40 | 100'6 | 1'76 |
| 5 | 19'6 | 11'5 | 6'5 | 14'04 | 22'40 | 14'75 | 88'2 | 1'06 |
| 6 | 15'2 | 12'7 | 6'8 | 23'44 | 33'80 | 23'45 | 91'5 | 1'14 |
| 7 | 14'5 | 8'5 | 7'0 | 20'12 | 29'45 | 22'45 | 97'1 | 0'97 |
| 8 | 13'7 | 11'2 | 6'5 | 18'65 | 29'38 | 20'20 | 88'5 | 2'20 |
| 9 | 11'3 | 12'1 | 6'6 | 22'52 | 33'58 | 24'05 | 88'5 | 0'88 |
| 10 | 23'4 | 12'2 | 7'3 | 49'85 | 53'58 | 45'50 | 108'9 | 2'64 |
| 11 | 20'8 | 8'5 | 7'1 | 48'01 | 53'45 | 41'15 | 87'4 | 1'06 |
| 12 | 23'3 | 14'5 | 7'3 | 64'62 | 58'35 | 51'90 | 94'2 | 0'88 |
| 13 | 15'0 | 20'5 | 8'1 | 281'53 | 252'85 | 240'80 | 139'3 | ND |
| 14 | 18'0 | 8'3 | 7'3 | 115'39 | 107'35 | 105'35 | 70'3 | 4'75 |
| 15 | 18'1 | 9'0 | 7'2 | 115'39 | 104'65 | 104'60 | 83'1 | 1'50 |
| 16 | 17'3 | 12'3 | 8'0 | 164'30 | 144'90 | 144'20 | 96'5 | 0'35 |
| 17 | 18'5 | 12'5 | 7'7 | 161'53 | 147'35 | 137'03 | 106'7 | 0'44 |
| 18 | 26'0 | 14'3 | 8'1 | 162'46 | 148'30 | 138'10 | 98'9 | 0'35 |
| 19 | 30'2 | 16'5 | 8'0 | 238'15 | 225'85 | 216'00 | 82'5 | ND |
| 20 | 24'4 | 17'5 | 8'6 | 299'99 | 274'60 | 273'75 | 129'3 | ND |
| 21 | 22'2 | 15'0 | 8'4 | 341'54 | 308'85 | 301'40 | 150'6 | ND |

TABLA XXIII: 6° MUESTREO TOTAL - 9/10 mayo 1992

Parámetros de contaminación

| Pto | Oxid. KMnO_4 (mg O_2 /L) | NO_3^- (mg/L) | NO_2^- (mg/L) | NH_3 (mg/L) |
|-----|---|---------------------------|---------------------------|-------------------------|
| 1 | 2'83 | 5'00 | 0'03 | ND |
| 2 | 4'00 | 5'00 | 0'03 | ND |
| 3 | 2'72 | 5'00 | 0'03 | ND |
| 4 | 4'20 | 5'00 | 0'03 | ND |
| 5 | 4'05 | 5'00 | 0'03 | ND |
| 6 | 3'05 | 2'50 | ND | ND |
| 7 | 2'45 | ND | 0'05 | ND |
| 8 | 2'91 | 2'50 | 0'05 | ND |
| 9 | 4'15 | ND | 0'05 | ND |
| 10 | 4'58 | 10'00 | 0'03 | ND |
| 11 | 3'77 | 5'00 | 0'03 | ND |
| 12 | 4'38 | 5'00 | 0'03 | ND |
| 13 | 5'05 | 10'00 | ND | ND |
| 14 | 2'86 | 2'50 | ND | ND |
| 15 | 2'69 | ND | 0'03 | ND |
| 16 | 4'20 | 5'00 | 0'05 | ND |
| 17 | 3'16 | 5'00 | 0'05 | ND |
| 18 | 3'72 | 10'00 | 0'05 | ND |
| 19 | 3'95 | 5'00 | ND | ND |
| 20 | 3'29 | 10'00 | ND | ND |
| 21 | 4'60 | 20'00 | 0'03 | 0'25 |

TABLA XXIV: 6° MUESTREO: 9/10 mayo 1992 - Metales pesados totales

| Pto | Cd ($\mu\text{g/L}$) | Co ($\mu\text{g/L}$) | Cr ($\mu\text{g/L}$) | Cu ($\mu\text{g/L}$) | Fe ($\mu\text{g/L}$) | Mn ($\mu\text{g/L}$) | Ni ($\mu\text{g/L}$) | Pb ($\mu\text{g/L}$) | Zn ($\mu\text{g/L}$) |
|-----|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 1 | 0'53 | ND | ND | 1'97 | 47'19 | 5'75 | 0'97 | 3'31 | 16'50 |
| 2 | 0'31 | ND | ND | 2'44 | 32'51 | 3'19 | 2'07 | 7'25 | 33'22 |
| 3 | 0'44 | ND | ND | 2'69 | 38'13 | 5'07 | 1'06 | 5'97 | 20'66 |
| 4 | 0'28 | ND | ND | 2'88 | 48'13 | 6'19 | 0'91 | 10'32 | 18'22 |
| 5 | 0'32 | ND | ND | 2'03 | 46'88 | 7'97 | 1'04 | 12'38 | 27'22 |
| 6 | 0'57 | ND | ND | 3'25 | 81'88 | 8'78 | 1'44 | 4'60 | 16'13 |
| 7 | 0'47 | ND | ND | 2'25 | 35'00 | 2'47 | 1'13 | 3'63 | 14'44 |
| 8 | 0'35 | ND | ND | 1'75 | 76'25 | 9'94 | 1'29 | 3'63 | 9'79 |
| 9 | 0'38 | ND | ND | 3'76 | 94'38 | 11'38 | 1'97 | 3'97 | 18'19 |
| 10 | 0'47 | 0'94 | ND | 2'63 | 331'88 | 169'69 | 1'75 | 4'82 | 27'94 |
| 11 | 0'44 | 0'75 | ND | 2'22 | 86'88 | 146'25 | 2'03 | 4'63 | 11'25 |
| 12 | 0'56 | 1'00 | ND | 2'69 | 78'75 | 74'07 | 3'50 | 4'60 | 12'29 |
| 13 | 2'57 | 3'63 | 1'35 | 3'82 | 79'38 | 32'51 | 5'76 | 16'75 | 21'38 |
| 14 | 0'85 | 1'50 | ND | 2'10 | 89'07 | 9'53 | 3'69 | 9'19 | 22'63 |
| 15 | 1'00 | 1'38 | ND | 2'13 | 93'13 | 10'94 | 3'06 | 9'16 | 10'44 |
| 16 | 1'32 | 3'25 | 0'94 | 2'28 | 81'88 | 14'07 | 3'50 | 9'63 | 10'63 |
| 17 | 1'32 | 2'32 | ND | 2'57 | 77'50 | 15'57 | 4'06 | 15'57 | 14'16 |
| 18 | 1'50 | 1'91 | 0'79 | 3'82 | 73'44 | 17'41 | 3'04 | 11'88 | 11'88 |
| 19 | 2'01 | 2'63 | 1'50 | 2'94 | 77'50 | 19'35 | 4'88 | 11'88 | 15'53 |
| 20 | 1'94 | 3'82 | 1'54 | 2'85 | 215'32 | 13'19 | 4'91 | 19'51 | 16'22 |
| 21 | 2'38 | 4'19 | 1'50 | 2'88 | 93'75 | 17'94 | 5'50 | 17'88 | 13'78 |

TABLA XXV: 6° MUESTREO: 9/10 mayo 1992 - Metales pesados disueltos

| Pto | Cd (µg/L) | Co (µg/L) | Cr (µg/L) | Cu (µg/L) | Fe (µg/L) | Mn (µg/L) | Ni (µg/L) | Pb (µg/L) | Zn (µg/L) |
|-----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 0'38 | ND | ND | 1'63 | 23'44 | 3'57 | 0'88 | 3'38 | 8'44 |
| 2 | 0'38 | ND | ND | 1'78 | 22'01 | 1'50 | 0'75 | 3'38 | 26'69 |
| 3 | 0'32 | ND | ND | 1'66 | 23'32 | 1'94 | 1'07 | 5'01 | 20'13 |
| 4 | ND | ND | ND | 1'60 | 25'13 | 2'82 | 0'88 | 4'38 | 17'01 |
| 5 | ND | ND | ND | 1'00 | 22'50 | 1'76 | ND | 3'50 | 11'82 |
| 6 | ND | ND | ND | 1'79 | 30'88 | 4'44 | ND | 2'51 | 14'44 |
| 7 | ND | ND | ND | 1'57 | 34'13 | 0'88 | 0'69 | 3'00 | 10'47 |
| 8 | 0'38 | ND | ND | 1'63 | 46'88 | 4'38 | 0'94 | 3'50 | 6'00 |
| 9 | 0'32 | ND | ND | 2'19 | 53'32 | 6'25 | 1'44 | 3'38 | 13'25 |
| 10 | 0'50 | ND | ND | 2'07 | 136'25 | 138'75 | 1'63 | 2'44 | 14'76 |
| 11 | 0'44 | ND | ND | 1'57 | 28'57 | 3'44 | 1'00 | 4'44 | 10'38 |
| 12 | 0'63 | ND | ND | 1'88 | 34'69 | 13'94 | 2'57 | 4'63 | 9'00 |
| 13 | 1'57 | 3'00 | ND | 2'60 | 58'44 | 7'25 | 4'72 | 14'00 | 17'16 |
| 14 | 0'88 | 1'13 | ND | 1'75 | 65'13 | 2'00 | 2'41 | 7'57 | 10'38 |
| 15 | 1'01 | ND | ND | 1'88 | 68'94 | 2'75 | 2'69 | 7'69 | 9'63 |
| 16 | 1'32 | 1'85 | ND | 1'94 | 45'63 | 8'13 | 3'07 | 7'69 | 7'94 |
| 17 | 1'06 | 1'82 | ND | 1'63 | 76'57 | 11'82 | 2'97 | 10'13 | 7'69 |
| 18 | 1'13 | 1'88 | ND | 2'44 | 32'50 | 7'32 | 2'88 | 11'32 | 8'88 |
| 19 | 1'16 | 2'63 | 1'13 | 2'57 | 25'88 | 4'88 | 4'38 | 11'75 | 7'19 |
| 20 | 1'88 | 3'44 | 1'19 | 2'88 | 36'38 | 6'75 | 5'00 | 14'88 | 8'32 |
| 21 | 2'03 | 3'78 | 1'50 | 2'75 | 31'94 | 8'76 | 5'19 | 16'30 | 8'07 |

TABLA XXVI: 7° MUESTREO TOTAL: 20/21 junio 1992 - Parámetros físico/químicos

| Pto | T _{amb} (°C) | T _{agua} (°C) | pH | Conduct 20 °C (μS/cm) | R.S. 180 °C (mg/L) | Sólidos dtos (mg/L) | O ₂ dto. (%O ₂ sat) | CO ₂ libre (mg/L) |
|-----|--------------------------|---------------------------|-----|-----------------------------|--------------------------|---------------------------|--|------------------------------------|
| 1 | 12'0 | 8'2 | 7'1 | 21'55 | 33'20 | 22'25 | 102'5 | 0'44 |
| 2 | 10'2 | 8'5 | 7'2 | 24'31 | 34'53 | 24'00 | 88'3 | 0'88 |
| 3 | 10'4 | 8'8 | 6'9 | 23'50 | 33'55 | 23'50 | 88'9 | 0'79 |
| 4 | 11'4 | 9'0 | 7'1 | 22'88 | 32'40 | 21'00 | 98'3 | 0'97 |
| 5 | 12'6 | 10'1 | 7'0 | 22'37 | 33'55 | 20'05 | 107'3 | 0'97 |
| 6 | 9'8 | 9'2 | 7'1 | 24'72 | 32'18 | 20'60 | 102'3 | 0'62 |
| 7 | 9'4 | 8'3 | 6'9 | 19'41 | 28'00 | 16'30 | 96'7 | 1'06 |
| 8 | 11'0 | 9'5 | 6'9 | 20'02 | 29'28 | 17'25 | 104'0 | 0'79 |
| 9 | 9'4 | 9'3 | 7'0 | 23'29 | 32'05 | 21'20 | 103'5 | 0'79 |
| 10 | 11'1 | 14'8 | 7'2 | 35'23 | 36'63 | 25'30 | 91'7 | 0'53 |
| 11 | 11'2 | 11'0 | 7'2 | 48'01 | 47'68 | 35'60 | 108'7 | 0'62 |
| 12 | 14'3 | 11'1 | 7'5 | 59'76 | 55'75 | 44'10 | 99'5 | 0'70 |
| 13 | 10'1 | 13'2 | 7'9 | 239'00 | 218'80 | 215'35 | 89'7 | 0'88 |
| 14 | 9'1 | 10'1 | 7'7 | 104'19 | 108'90 | 90'80 | 75'2 | 1'32 |
| 15 | 8'7 | 10'1 | 7'6 | 104'19 | 102'33 | 91'85 | 71'6 | 2'55 |
| 16 | 13'5 | 11'8 | 7'8 | 175'68 | 163'45 | 150'80 | 95'4 | 0'53 |
| 17 | 13'3 | 11'2 | 7'8 | 165'46 | 148'65 | 143'15 | 111'1 | 0'44 |
| 18 | 16'6 | 11'1 | 7'8 | 163'42 | 159'95 | 147'25 | 96'7 | 0'79 |
| 19 | 14'6 | 14'5 | 7'8 | 209'39 | 191'53 | 189'20 | 101'3 | 0'70 |
| 20 | 15'9 | 12'8 | 8'6 | 255'34 | 242'28 | 233'05 | 108'4 | ND |
| 21 | 14'2 | 13'0 | 8'4 | 294'15 | 270'35 | 265'00 | 110'8 | ND |

TABLA XXVII: 7° MUESTREO TOTAL - 20/21 junio 1992

Parámetros de contaminación

| Pto | Oxid. KMnO_4 (mg O_2 /L) | NO_3^- (mg/L) | NO_2^- (mg/L) | NH_3 (mg/L) |
|-----|---|---------------------------|---------------------------|-------------------------|
| 1 | 0'95 | 10'00 | 0'05 | 0'25 |
| 2 | 1'89 | 10'00 | 0'05 | 0'10 |
| 3 | 2'26 | 10'00 | 0'05 | 0'10 |
| 4 | 1'79 | 7'50 | 0'05 | 0'10 |
| 5 | 2'17 | 10'00 | 0'05 | 0'10 |
| 6 | 1'98 | 5'00 | 0'03 | 0'10 |
| 7 | 2'12 | 20'00 | 0'05 | 0'10 |
| 8 | 2'08 | 5'00 | 0'05 | 0'50 |
| 9 | 2'41 | 5'00 | 0'05 | ND |
| 10 | 3'21 | 5'00 | 0'05 | ND |
| 11 | 3'11 | ND | 0'05 | ND |
| 12 | 3'35 | 10'00 | 0'05 | 0'25 |
| 13 | 2'26 | 5'00 | 0'05 | ND |
| 14 | 2'31 | ND | 0'05 | ND |
| 15 | 2'08 | 5'00 | 0'05 | 0'25 |
| 16 | 2'12 | 7'50 | 0'05 | 0'25 |
| 17 | 2'64 | 5'00 | 0'05 | 0'25 |
| 18 | 2'45 | 5'00 | 0'05 | 0'25 |
| 19 | 2'41 | 10'00 | 0'05 | 0'25 |
| 20 | 2'78 | 20'00 | 0'05 | 0'10 |
| 21 | 2'22 | 10'00 | 0'05 | 0'25 |

TABLA XXVIII: 7° MUESTREO: 20/21 junio 1992 - Metales pesados totales

| Pto | Cd ($\mu\text{g/L}$) | Co ($\mu\text{g/L}$) | Cr ($\mu\text{g/L}$) | Cu ($\mu\text{g/L}$) | Fe ($\mu\text{g/L}$) | Mn ($\mu\text{g/L}$) | Ni ($\mu\text{g/L}$) | Pb ($\mu\text{g/L}$) | Zn ($\mu\text{g/L}$) |
|-----|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 1 | 0'35 | ND | ND | 2'03 | 94'91 | 9'91 | 1'22 | 6'82 | 6'13 |
| 2 | 0'50 | ND | ND | 3'72 | 74'72 | 4'38 | 1'25 | 23'16 | 35'10 |
| 3 | 0'31 | ND | ND | 2'88 | 80'82 | 5'88 | 2'19 | 10'56 | 19'28 |
| 4 | 0'38 | ND | ND | 2'44 | 80'81 | 5'44 | 1'06 | 8'13 | 17'41 |
| 5 | 0'50 | 0'82 | ND | 2'00 | 104'72 | 12'94 | 1'78 | 10'41 | 38'81 |
| 6 | 0'41 | 0'50 | ND | 3'60 | 119'00 | 12'76 | 3'69 | 4'85 | 15'32 |
| 7 | 0'35 | ND | ND | 1'53 | 44'26 | 2'75 | 0'97 | 4'82 | 10'07 |
| 8 | 0'38 | ND | ND | 1'82 | 79'29 | 9'10 | 1'13 | 4'28 | 5'53 |
| 9 | 0'25 | ND | ND | 1'44 | 85'88 | 9'29 | 1'28 | 4'50 | 8'94 |
| 10 | 0'31 | ND | ND | 1'69 | 120'35 | 44'07 | 1'75 | 5'63 | 11'13 |
| 11 | 0'35 | ND | ND | 1'69 | 88'85 | 133'75 | 1'60 | 4'60 | 15'69 |
| 12 | 0'60 | 1'25 | ND | 1'91 | 160'88 | 200'32 | 3'35 | 7'51 | 24'00 |
| 13 | 2'07 | 3'07 | 0'57 | 2'16 | 33'82 | 12'60 | 4'32 | 12'75 | 11'54 |
| 14 | 0'94 | 1'54 | ND | 1'88 | 84'47 | 21'35 | 2'76 | 6'13 | 10'57 |
| 15 | 1'44 | 1'60 | ND | 1'85 | 92'57 | 23'13 | 2'63 | 5'72 | 7'44 |
| 16 | 1'69 | 2'38 | 0'57 | 2'32 | 76'41 | 18'28 | 3'69 | 9'75 | 10'69 |
| 17 | 1'22 | 2'28 | 0'32 | 2'35 | 70'72 | 20'47 | 4'32 | 9'03 | 8'97 |
| 18 | 1'57 | 2'44 | ND | 2'00 | 75'72 | 30'00 | 2'88 | 7'91 | 8'16 |
| 19 | 1'65 | 2'85 | 0'50 | 2'16 | 60'57 | 18'82 | 3'57 | 10'69 | 8'22 |
| 20 | 2'50 | 3'13 | 0'69 | 2'44 | 97'75 | 9'19 | 3'94 | 13'53 | 7'66 |
| 21 | 2'26 | 3'35 | 0'75 | 2'41 | 67'13 | 11'50 | 4'72 | 14'44 | 11'76 |

TABLA XXIX: 7° MUESTREO: 20/21 junio 1992 - Metales pesados disueltos

| Pto | Cd (µg/L) | Co (µg/L) | Cr (µg/L) | Cu (µg/L) | Fe (µg/L) | Mn (µg/L) | Ni (µg/L) | Pb (µg/L) | Zn (µg/L) |
|-----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 0'38 | ND | ND | 0'38 | 21'63 | 3'82 | ND | 4'63 | 4'75 |
| 2 | ND | ND | ND | 0'94 | 17'32 | 1'75 | ND | 3'26 | 30'25 |
| 3 | 0'38 | ND | ND | 0'88 | 19'88 | 1'57 | 0'79 | 5'44 | 18'07 |
| 4 | 0'13 | ND | ND | 1'38 | 22'50 | 2'26 | ND | 6'94 | 15'51 |
| 5 | 0'50 | ND | ND | 1'44 | 27'57 | 2'63 | ND | 3'82 | 12'69 |
| 6 | 0'38 | ND | ND | 1'25 | 41'82 | 6'38 | 1'69 | 4'57 | 12'63 |
| 7 | ND | ND | ND | 1'01 | 25'75 | 0'82 | ND | 3'94 | 6'44 |
| 8 | ND | ND | ND | 0'82 | 30'94 | 5'51 | ND | 3'23 | 5'13 |
| 9 | ND | ND | ND | 1'19 | 49'32 | 6'32 | ND | 4'25 | 8'63 |
| 10 | ND | ND | ND | 1'50 | 61'75 | 22'57 | 1'44 | 4'94 | 9'69 |
| 11 | 0'32 | ND | ND | 1'44 | 34'82 | 71'01 | 1'00 | 3'75 | 8'75 |
| 12 | 0'63 | ND | ND | 1'50 | 49'63 | 22'57 | 3'19 | 4'63 | 9'58 |
| 13 | 1'51 | 3'00 | ND | 1'00 | 17'88 | 5'00 | 3'82 | 10'69 | 9'07 |
| 14 | 0'82 | ND | ND | 1'38 | 36'38 | 1'57 | 0'21 | 6'00 | 10'51 |
| 15 | 0'97 | 1'63 | ND | 1'44 | 36'19 | 2'75 | 2'48 | 5'50 | 7'19 |
| 16 | 1'31 | 1'44 | ND | 2'32 | 34'63 | 10'19 | 2'78 | 9'00 | 10'00 |
| 17 | 1'00 | ND | ND | 2'32 | 29'44 | 9'07 | 3'26 | 8'69 | 7'94 |
| 18 | 1'16 | ND | ND | 1'82 | 31'00 | 7'69 | 2'75 | 6'75 | 6'44 |
| 19 | 1'28 | 2'01 | ND | 1'69 | 26'94 | 4'00 | 3'32 | 8'88 | 5'63 |
| 20 | 1'91 | 2'00 | ND | 2'07 | 32'44 | 4'88 | 3'69 | 13'38 | 7'38 |
| 21 | 1'88 | 2'38 | ND | 2'07 | 28'88 | 5'51 | 4'50 | 12'88 | 6'19 |

TABLA XXX: TEMPERATURA AMBIENTE (°C)

| Pto | J-91 | 8-91 | N-91 | E-92 | M-92 | MY-92 | J-92 | V.M. | D.E. | C.V. % |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 1 | 18'8 | 23'0 | 9'5 | 5'0 | 9'5 | 22'1 | 12'0 | 14'16 | 6'93 | 48'93 |
| 2 | 17'0 | 25'8 | 8'5 | 4'0 | 12'6 | 22'5 | 10'2 | 14'37 | 7'81 | 54'36 |
| 3 | 18'0 | 25'8 | 8'5 | 5'6 | 15'4 | 21'0 | 10'4 | 14'87 | 7'36 | 49'50 |
| 4 | 17'0 | 23'8 | 5'6 | 6'0 | 11'1 | 20'2 | 11'4 | 13'59 | 6'98 | 51'35 |
| 5 | 20'0 | 23'8 | 6'3 | 6'0 | 12'8 | 19'6 | 12'6 | 14'44 | 6'94 | 48'03 |
| 6 | 14'0 | 22'2 | 5'8 | 3'0 | 8'0 | 15'2 | 9'8 | 11'14 | 6'50 | 58'32 |
| 7 | 11'0 | 25'2 | 4'8 | 1'0 | 12'5 | 14'5 | 9'4 | 11'20 | 7'71 | 68'86 |
| 8 | 13'0 | 25'3 | 5'1 | 1'0 | 9'9 | 13'7 | 11'0 | 11'29 | 7'65 | 67'79 |
| 9 | 10'0 | 26'9 | 4'6 | 5'0 | 5'4 | 11'3 | 9'4 | 10'37 | 7'77 | 74'89 |
| 10 | 10'0 | 26'3 | 5'5 | 0'0 | 11'5 | 23'4 | 11'1 | 12'54 | 9'34 | 74'48 |
| 11 | 20'0 | 25'4 | 6'9 | 2'0 | 10'4 | 20'8 | 11'2 | 13'81 | 8'44 | 61'08 |
| 12 | 21'0 | 25'2 | 4'6 | 4'0 | 15'6 | 23'3 | 14'3 | 15'43 | 8'54 | 55'36 |
| 13 | 26'0 | 24'3 | 12'5 | 11'0 | 18'8 | 15'0 | 10'1 | 16'81 | 6'39 | 38'02 |
| 14 | 23'0 | 27'6 | 9'0 | 8'0 | 18'4 | 18'0 | 9'1 | 16'16 | 7'68 | 47.52 |
| 15 | 26'0 | 28'1 | 10'6 | 1'0 | - | 18'1 | 8'7 | 15'32 | 10'61 | 69'24 |
| 16 | 21'5 | 21'8 | 10'5 | 3'0 | 13'7 | 17'3 | 13'5 | 14'47 | 6'58 | 45'49 |
| 17 | 26'0 | 28'5 | 10'0 | 5'0 | 15'7 | 18'5 | 13'3 | 16'71 | 8'40 | 50'25 |
| 18 | 24'0 | 25'2 | 10'6 | 7'0 | 16'4 | 26'0 | 16'6 | 17'97 | 7'44 | 41'40 |
| 19 | 30'0 | 28'8 | 10'6 | 6'0 | 18'4 | 30'2 | 14'6 | 19'80 | 9'98 | 50'39 |
| 20 | 29'0 | 24'6 | 9'5 | 3'0 | 14'0 | 24'4 | 15'9 | 17'20 | 9'30 | 54'06 |
| 21 | 25'0 | 24'2 | 9'9 | 3'0 | 14'2 | 22'2 | 14'2 | 16'10 | 8'16 | 50'67 |
| V.M. | 19'98 | 25'32 | 8'01 | 4'24 | 13'22 | 19'87 | 11'85 | | | |
| D.E. | 5'91 | 1'88 | 2'39 | 2'58 | 3'49 | 4'42 | 2'26 | | | |
| C.V% | 29'60 | 7'42 | 29'87 | 60'88 | 26'38 | 22'23 | 19'05 | | | |

TABLA XXXI: TEMPERATURA DEL AGUA (°C)

| Pto | J-91 | S-91 | N-91 | E-92 | M-92 | MY-92 | J-92 | V.M. | D.E. | C.V. ‡ |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|--------|
| 1 | 11'0 | 14'0 | 7'0 | 2'0 | 5'0 | 11'8 | 8'2 | 8'43 | 4'17 | 49'44 |
| 2 | 11'5 | 13'0 | 6'0 | 1'0 | 5'0 | 12'3 | 8'5 | 8'19 | 4'43 | 54'12 |
| 3 | 13'0 | 16'0 | 6'5 | 2'0 | 6'0 | 14'1 | 8'8 | 9'49 | 5'06 | 53'35 |
| 4 | 14'5 | 16'0 | 6'0 | 2'0 | 7'0 | 15'1 | 9'0 | 9'94 | 5'36 | 53'89 |
| 5 | 9'5 | 16'0 | 5'5 | 2'0 | 5'5 | 11'5 | 10'1 | 8'59 | 4'64 | 54'01 |
| 6 | 13'5 | 16'0 | 6'0 | 1'0 | 5'0 | 12'7 | 9'2 | 9'06 | 5'35 | 59'11 |
| 7 | 9'0 | 13'0 | 6'0 | 0'5 | 5'0 | 8'5 | 8'3 | 7'19 | 3'89 | 54'18 |
| 8 | 13'0 | 15'3 | 6'5 | 1'0 | 6'5 | 11'2 | 9'5 | 9'00 | 4'78 | 53'15 |
| 9 | 13'0 | 19'0 | 4'0 | 1'0 | 6'0 | 12'1 | 9'3 | 9'20 | 6'10 | 66'33 |
| 10 | 15'0 | 22'0 | 6'5 | 0'0 | 7'0 | 12'2 | 14'8 | 11'07 | 7'19 | 64'93 |
| 11 | 11'0 | 15'0 | 9'0 | 0'0 | 2'0 | 8'5 | 11'0 | 8'07 | 5'30 | 65'60 |
| 12 | 11'0 | 15'0 | 7'0 | 2'0 | 8'0 | 14'5 | 11'1 | 9'80 | 4'55 | 46'42 |
| 13 | 15'0 | 17'0 | 10'0 | 5'0 | 10'5 | 20'5 | 13'2 | 13'03 | 5'09 | 39'08 |
| 14 | 9'0 | 14'0 | 10'0 | 6'0 | 5'0 | 8'3 | 10'1 | 8'91 | 2'96 | 33'23 |
| 15 | 11'5 | 13'0 | 10'0 | 6'0 | - | 9'0 | 10'1 | 9'93 | 2'38 | 23'92 |
| 16 | 13'0 | 17'0 | 10'0 | 6'0 | 7'0 | 12'3 | 11'8 | 11'01 | 3'75 | 34'04 |
| 17 | 13'0 | 18'0 | 9'5 | 7'0 | 7'0 | 12'5 | 11'2 | 11'17 | 3'86 | 34'54 |
| 18 | 14'0 | 15'0 | 10'0 | 8'0 | 7'0 | 14'3 | 11'1 | 11'34 | 3'19 | 28'13 |
| 19 | 19'0 | 18'0 | 10'0 | 5'0 | 10'0 | 16'5 | 14'5 | 13'29 | 5'11 | 38'49 |
| 20 | 17'0 | 19'0 | 8'0 | 3'0 | 12'0 | 17'5 | 12'8 | 12'76 | 5'74 | 45'02 |
| 21 | 19'0 | 18'0 | 10'0 | 2'0 | 7'0 | 15'0 | 13'0 | 12'00 | 6'11 | 50'92 |
| V.M. | 13'12 | 16'16 | 7'79 | 2'98 | 6'68 | 12'88 | 10'74 | | | |
| D.E. | 2'76 | 2'25 | 1'92 | 2'41 | 2'18 | 3'01 | 1'94 | | | |
| C.V. ‡ | 21'04 | 13'90 | 24'64 | 81'06 | 32'59 | 23'38 | 18'07 | | | |

TABLA XXXII: pH

| Pto | J-91 | S-91 | N-91 | E-92 | M-92 | MY-92 | J-92 | V.M. | D.E. | C.V. % |
|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|--------|
| 1 | 7'9 | 5'2 | 6'2 | 7'8 | 7'7 | 7'0 | 7'1 | 6'99 | 0'99 | 14'11 |
| 2 | 7'9 | 6'9 | 6'2 | 8'1 | 7'5 | 6'7 | 7'2 | 7'21 | 0'67 | 9'35 |
| 3 | 7'7 | 7'0 | 6'6 | 8'0 | 7'9 | 6'6 | 6'9 | 7'24 | 0'61 | 8'39 |
| 4 | 7'8 | 7'0 | 6'6 | 7'9 | 7'7 | 6'8 | 7'1 | 7'27 | 0'52 | 7'18 |
| 5 | 8'2 | 6'7 | 6'2 | 8'3 | 7'1 | 6'5 | 7'0 | 7'14 | 0'81 | 11'40 |
| 6 | 7'9 | 7'0 | 6'4 | 8'1 | 7'6 | 6'8 | 7'1 | 7'27 | 0'62 | 8'47 |
| 7 | 7'3 | 7'0 | 5'6 | 8'1 | 7'1 | 7'0 | 6'9 | 7'00 | 0'74 | 10'56 |
| 8 | 7'5 | 6'8 | - | 7'8 | 7'2 | 6'5 | 6'9 | 7'12 | 0'48 | 6'73 |
| 9 | 7'6 | 6'9 | 6'3 | 8'2 | 7'4 | 6'6 | 7'0 | 7'14 | 0'64 | 9'00 |
| 10 | 7'5 | 7'0 | 6'3 | 7'9 | 7'3 | 7'3 | 7'2 | 7'21 | 0'49 | 6'81 |
| 11 | 7'4 | 6'8 | 6'6 | 7'9 | 7'6 | 7'1 | 7'2 | 7'23 | 0'45 | 6'22 |
| 12 | 7'4 | 6'9 | 6'7 | 8'2 | 7'9 | 7'3 | 7'5 | 7'41 | 0'52 | 7'07 |
| 13 | 7'2 | 7'2 | 7'1 | 8'2 | 8'2 | 8'1 | 7'9 | 7'70 | 0'51 | 6'62 |
| 14 | 7'2 | 7'2 | 7'1 | 7'8 | 7'6 | 7'3 | 7'7 | 7'41 | 0'28 | 3'77 |
| 15 | 7'7 | 7'4 | 7'2 | 8'2 | - | 7'2 | 7'6 | 7'55 | 0'38 | 5'01 |
| 16 | 7'3 | 7'3 | 7'1 | 8'2 | 8'0 | 8'0 | 7'8 | 7'67 | 0'43 | 5'62 |
| 17 | 7'3 | 7'3 | 7'2 | 8'2 | 8'1 | 7'7 | 7'8 | 7'66 | 0'40 | 5'27 |
| 18 | 7'3 | 7'3 | 7'2 | 8'3 | 8'3 | 8'1 | 7'8 | 7'76 | 0'49 | 6'31 |
| 19 | 7'1 | 7'5 | 7'4 | 8'2 | 7'6 | 8'0 | 7'8 | 7'66 | 0'37 | 4'88 |
| 20 | 7'2 | 7'6 | 7'4 | 8'9 | 8'7 | 8'6 | 8'6 | 8'14 | 0'71 | 8'74 |
| 21 | 7'1 | 7'7 | 7'6 | 8'5 | 8'4 | 8'4 | 8'4 | 8'01 | 0'55 | 6'81 |
| V.M. | 7'50 | 7'03 | 6'75 | 8'13 | 7'75 | 7'31 | 7'45 | | | |
| D.E. | 0'30 | 0'49 | 0'52 | 0'25 | 0'43 | 0'64 | 0'48 | | | |
| C.V% | 4'03 | 6'96 | 7'68 | 3'09 | 5'55 | 8'78 | 6'46 | | | |

TABLA XXXIII: CONDUCTIVIDAD 20°C ($\mu S/cm$)

| Pto | J-91 | S-91 | N-91 | E-92 | M-92 | MY-92 | J-92 | V.M. | D.E. | C.V. % |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|
| 1 | 26'40 | 35'68 | 23'00 | 20'53 | 22'33 | 19'56 | 21'55 | 24'15 | 5'53 | 22'90 |
| 2 | 26'62 | 27'94 | 22'19 | 21'16 | 24'66 | 21'79 | 24'31 | 24'10 | 2'55 | 10'59 |
| 3 | 28'82 | 30'95 | 22'39 | 22'23 | 25'24 | 22'15 | 23'50 | 25'04 | 3'53 | 14'11 |
| 4 | 18'26 | 35'68 | 22'39 | 23'45 | 26'02 | 21'97 | 22'88 | 24'38 | 5'49 | 22'51 |
| 5 | 18'26 | 19'27 | 15'34 | 22'23 | 16'78 | 14'04 | 22'37 | 18'33 | 3'22 | 17'56 |
| 6 | 30'36 | 37'40 | 24'41 | 24'76 | 28'16 | 23'44 | 24'72 | 27'61 | 4'96 | 17'98 |
| 7 | 23'54 | 18'40 | 26'43 | 20'32 | 22'13 | 20'12 | 19'41 | 21'48 | 2'77 | 12'91 |
| 8 | 23'98 | 25'28 | - | 21'79 | 21'55 | 18'65 | 20'02 | 21'88 | 2'45 | 11'19 |
| 9 | 32'45 | 39'98 | 25'02 | 25'82 | 29'13 | 22'52 | 23'29 | 28'32 | 6'19 | 21'85 |
| 10 | 50'33 | 50'30 | 42'87 | 35'46 | 36'40 | 49'85 | 35'23 | 42'92 | 7'24 | 16'87 |
| 11 | 47'85 | 46'42 | 50'44 | 44'98 | 47'09 | 48'01 | 48'01 | 47'54 | 1'68 | 3'54 |
| 12 | 59'95 | 49'00 | 56'48 | 56'09 | 54'37 | 64'62 | 59'76 | 57'18 | 4'94 | 8'63 |
| 13 | 224'41 | 69'64 | 185'60 | 283'65 | 296'11 | 281'53 | 239'00 | 225'71 | 79'14 | 35'06 |
| 14 | 116'60 | 87'70 | 102'89 | 89'96 | 87'38 | 115'39 | 104'19 | 100'59 | 12'57 | 12'49 |
| 15 | 121'00 | 88'56 | 100'87 | 95'26 | - | 115'39 | 104'19 | 104'21 | 12'19 | 11'70 |
| 16 | 167'21 | 81'68 | 133'15 | 112'19 | 96'11 | 164'30 | 175'68 | 132'90 | 37'42 | 28'15 |
| 17 | 171'61 | 82'54 | 131'13 | 112'19 | 102'91 | 161'53 | 165'46 | 132'48 | 34'75 | 26'23 |
| 18 | 158'41 | 85'11 | 121'05 | 106'90 | 97'09 | 162'46 | 163'42 | 127'78 | 33'30 | 26'06 |
| 19 | 215'61 | 141'00 | 286'46 | 173'57 | 188'35 | 238'15 | 209'39 | 207'50 | 46'88 | 22'59 |
| 20 | 327'82 | 151'31 | 234'02 | 245'54 | 213'59 | 299'99 | 255'34 | 246'80 | 57'52 | 23'31 |
| 21 | 390'52 | 201'18 | 296'56 | 309'04 | 275'72 | 341'54 | 294'15 | 301'24 | 58'30 | 19'35 |
| V.M. | 108'57 | 66'91 | 96'14 | 88'91 | 85'56 | 106'05 | 97'90 | | | |
| D.E. | 105'66 | 46'84 | 88'45 | 88'68 | 85'76 | 103'59 | 89'91 | | | |
| C.V% | 97'32 | 70'01 | 92'01 | 99'74 | 100'24 | 97'69 | 91'84 | | | |

TABLA XXXIV: RESIDUO SECO 180 °C (mg/L)

| Pto | J-91 | S-91 | N-91 | E-92 | M-92 | MY-92 | J-92 | V.M. | D.E. | C.V. % |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|
| 1 | 36'15 | 38'30 | 33'55 | 43'63 | 34'45 | 34'13 | 33'20 | 36'20 | 3'72 | 10'27 |
| 2 | 30'58 | 38'75 | 31'00 | 35'83 | 36'90 | 34'15 | 34'53 | 34'53 | 2'98 | 8'63 |
| 3 | 84'55 | 40'15 | 29'85 | 35'25 | 36'80 | 33'45 | 33'55 | 41'94 | 19'06 | 45'43 |
| 4 | 31'65 | 44'42 | 32'67 | 37'35 | 34'90 | 36'33 | 32'40 | 35'67 | 4'40 | 12'34 |
| 5 | 25'60 | 32'07 | 22'52 | 34'75 | 25'55 | 22'40 | 33'55 | 28'06 | 5'26 | 18'75 |
| 6 | 38'13 | 46'70 | 30'77 | 34'05 | 36'25 | 33'80 | 32'18 | 35'98 | 5'32 | 14'78 |
| 7 | 26'63 | 31'12 | 41'75 | 34'70 | 30'18 | 29'45 | 28'00 | 31'69 | 5'12 | 16'15 |
| 8 | 27'73 | 37'67 | 32'27 | 35'08 | 31'08 | 29'38 | 29'28 | 31'78 | 3'53 | 11'10 |
| 9 | 41'15 | 56'05 | 32'40 | 47'35 | 35'65 | 33'58 | 32'05 | 39'75 | 9'07 | 22'82 |
| 10 | 41'88 | 60'87 | 49'45 | 48'28 | 41'58 | 53'58 | 36'63 | 47'47 | 8'22 | 17'31 |
| 11 | 42'65 | 51'65 | 47'72 | 50'30 | 48'08 | 53'45 | 47'68 | 48'79 | 3'48 | 7'14 |
| 12 | 49'75 | 53'15 | 55'45 | 61'40 | 53'75 | 58'35 | 55'75 | 55'37 | 3'75 | 6'78 |
| 13 | 190'10 | 80'72 | 164'33 | 274'55 | 268'55 | 252'85 | 218'80 | 207'13 | 69.10 | 33'36 |
| 14 | 104'30 | 101'95 | 89.10 | 88'65 | 95'83 | 107'35 | 108'90 | 99'44 | 8'35 | 8'40 |
| 15 | 113'30 | 103'55 | 93'93 | 94'80 | - | 104'65 | 102'33 | 102'09 | 7'13 | 6'98 |
| 16 | 141'63 | 86'40 | 129'18 | 109'30 | 98'63 | 144'90 | 163'45 | 124'78 | 27'69 | 22'19 |
| 17 | 155'98 | 81'07 | 133'88 | 100'63 | 99'73 | 147'35 | 148'65 | 123'90 | 29'58 | 23'88 |
| 18 | 141'58 | 87'32 | 116'35 | 103'35 | 91'30 | 148'30 | 159'95 | 121'16 | 28'97 | 23'91 |
| 19 | 193'40 | 141'60 | 195'90 | 142'23 | 203'85 | 225'85 | 191'53 | 184'91 | 31'54 | 17'06 |
| 20 | 276'85 | 144'20 | 216'70 | 211'20 | 200'00 | 274'60 | 242'28 | 223'69 | 46'28 | 20'69 |
| 21 | 317'80 | 183'00 | 267'63 | 273'53 | 246'33 | 308'85 | 270'35 | 266'78 | 44'48 | 16'67 |
| V.M. | 100'54 | 73'37 | 87'92 | 90'30 | 87'47 | 103'18 | 96'91 | | | |
| D.E. | 84'17 | 40'87 | 70'26 | 73'97 | 76'06 | 89'38 | 79'25 | | | |
| C.V% | 83'71 | 55'71 | 79'91 | 81'92 | 86'95 | 86'62 | 81'78 | | | |

TABLA XXV: SOLIDOS DISUELTOS (mg/L)

| Pto | J-91 | S-91 | N-91 | E-92 | M-92 | MY-92 | J-92 | V.M. | D.E. | C.V. % |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|
| 1 | 19'05 | 27'40 | 18'20 | 22'30 | 23'30 | 26'40 | 22'25 | 22'70 | 3'42 | 15'06 |
| 2 | - | 26'95 | 16'70 | 20'10 | 25'10 | 25'05 | 24'00 | 22'98 | 3'83 | 16'66 |
| 3 | 22'35 | 30'55 | 16'85 | 22'15 | 25'85 | 26'35 | 23'50 | 23'94 | 4'27 | 17'83 |
| 4 | 22'25 | 30'75 | 25'20 | 21'45 | 23'10 | 24'40 | 21'00 | 24'02 | 3'33 | 13'86 |
| 5 | 15'00 | 18'50 | 12'05 | 20'45 | 15'10 | 14'75 | 20'05 | 16'56 | 3'14 | 18'98 |
| 6 | 26'85 | 32'40 | 19'55 | 21'35 | 27'10 | 23'45 | 20'60 | 24'47 | 4'57 | 18'68 |
| 7 | 19'50 | 17'60 | 27'15 | 14'20 | 20'20 | 22'45 | 16'30 | 19'63 | 4'27 | 21'77 |
| 8 | 19'70 | 25'15 | 25'95 | 19'20 | 21'45 | 20'20 | 17'25 | 21'27 | 3'19 | 15'00 |
| 9 | 26'50 | 34'45 | 24'75 | 25'45 | 25'80 | 24'05 | 21'20 | 26'03 | 4'09 | 15'72 |
| 10 | 29'90 | 39'35 | 36'35 | 33'25 | 27'30 | 45'50 | 25'30 | 33'85 | 7'12 | 21'04 |
| 11 | 33'75 | 40'75 | 43'60 | 30'60 | 33'70 | 41'15 | 35'60 | 37'02 | 4'82 | 13'01 |
| 12 | 38'35 | 38'95 | 44'70 | 39'55 | 42'05 | 51'90 | 44'10 | 42'80 | 4'72 | 11'04 |
| 13 | 181'05 | 66'95 | 155'55 | 247.00 | 256'90 | 237'65 | 215'35 | 194'35 | 66'98 | 34'46 |
| 14 | 99'80 | 82'95 | 89'40 | 82'95 | 74'90 | 105'35 | 90'80 | 89'45 | 10'47 | 11.71 |
| 15 | 93'90 | 85'40 | 88'05 | 85'45 | - | 104'60 | 91'85 | 91'54 | 7'26 | 7'93 |
| 16 | 124'80 | 77'00 | 111'20 | 100'05 | 79'15 | 144'20 | 150'80 | 112'46 | 29'30 | 26'06 |
| 17 | 148'85 | 74'50 | 112'70 | 96'45 | 82'30 | 137'03 | 143'15 | 113'57 | 30'19 | 26'58 |
| 18 | 131'40 | 75'90 | 103'10 | 82'30 | 82'15 | 138'10 | 147'25 | 108'60 | 29'93 | 27'56 |
| 19 | 185'15 | 135'80 | 187'30 | 140'60 | 166'50 | 216'00 | 189'20 | 174'36 | 28'65 | 16'43 |
| 20 | 273'30 | 141'35 | 204'00 | 212'90 | 177'95 | 273'75 | 233'05 | 216'61 | 48'44 | 22'36 |
| 21 | 316'00 | 190'40 | 258'85 | 250'40 | 233'40 | 301'40 | 265'00 | 259'35 | 41'87 | 16'14 |
| V.M. | 91'37 | 61'57 | 77'20 | 75'63 | 73'17 | 95'42 | 86'55 | | | |
| D.E. | 88'23 | 46'13 | 70'20 | 74'48 | 73'05 | 89'90 | 81'28 | | | |
| C.V% | 96'56 | 74'91 | 90'93 | 98'50 | 99'84 | 94'22 | 93'91 | | | |

TABLA XXXVI: OXIGENO DISUELTO (% O, sat)

| Pto | J-91 | S-91 | N-91 | E-92 | M-92 | MY-92 | J-92 | V.M. | D.E. | C.V. % |
|------|-------|--------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|-------|--------|
| 1 | 103'1 | 95'2 | 104'6 | 96'3 | 80'8 | 95'4 | 102'5 | 96'85 | 8'09 | 8'36 |
| 2 | 82'5 | 100'0 | 95'4 | 93'0 | 97'0 | 72'4 | 88'3 | 89'79 | 9'63 | 10'72 |
| 3 | 111'0 | 104'6 | 87'3 | 85'1 | 91'2 | 88'4 | 88'9 | 93'79 | 9'92 | 10'58 |
| 4 | 87'1 | 104'6 | 87'1 | 89'6 | 85'0 | 100'6 | 98'3 | 93'19 | 7'81 | 8'38 |
| 5 | 122'1 | 104'6 | 102'3 | 110'5 | 92'5 | 88'2 | 107'3 | 103'92 | 11'31 | 10'89 |
| 6 | 89'2 | 99'4 | 76'3 | 98'0 | 91'4 | 91'5 | 102'3 | 92'59 | 8'67 | 9'36 |
| 7 | 98'3 | 100'0 | 24'9 | 91'0 | 97'0 | 97'1 | 96'7 | 86'41 | 27'27 | 31'56 |
| 8 | 87'2 | 88'7 | 78'1 | 93'0 | 88'2 | 88'5 | 104'0 | 89'66 | 7'75 | 8'64 |
| 9 | 85'3 | 102'1 | 73'2 | 108'2 | 92'9 | 88'5 | 103'5 | 93'38 | 12'22 | 13'08 |
| 10 | 91'2 | 104'3 | 84'0 | 95'3 | 108'0 | 108'9 | 91'7 | 97'63 | 9'53 | 9'76 |
| 11 | 99'3 | 139'3 | 82'2 | 89'0 | 97'0 | 87'4 | 108'7 | 101'27 | 18'43 | 18'20 |
| 12 | 107'8 | 130'1 | 79'1 | 56'7 | 110'7 | 94'2 | 99'5 | 96'89 | 23'66 | 24'42 |
| 13 | 112'7 | 115'3 | 101'6 | 95'4 | 127'8 | 139'3 | 89'7 | 111'67 | 17'73 | 15'88 |
| 14 | 76'0 | 77'2 | 77'8 | 82'1 | 76'0 | 70'3 | 75'2 | 76'37 | 3'51 | 4'60 |
| 15 | 94'8 | 69'6 | 87'0 | 115'3 | - | 83'1 | 71'6 | 86'89 | 16'83 | 19'37 |
| 16 | 89'2 | 104'6 | 91'6 | 107'0 | 106'3 | 96'5 | 95'4 | 98'66 | 7'27 | 7'37 |
| 17 | 85'3 | 115'5 | 97'6 | 119'1 | 103'7 | 106'7 | 111'1 | 105'57 | 11'48 | 10'87 |
| 18 | 116'2 | 112'7 | 87'9 | 173'5 | 97'8 | 98'9 | 96'7 | 111'96 | 28'84 | 25'76 |
| 19 | 91'0 | 120'9 | 87'9 | 101'9 | 91'6 | 82'5 | 101'3 | 96'72 | 12'73 | 13'17 |
| 20 | 106'7 | 111'0 | 91'5 | 103'5 | 140'9 | 129'3 | 108'4 | 113'04 | 16'66 | 14'74 |
| 21 | 131'0 | 91'5 | 105'3 | 126'9 | 136'1 | 150'6 | 110'8 | 121'73 | 20'23 | 16'62 |
| V.M. | 98'43 | 104'34 | 85'84 | 101'42 | 100'59 | 98'01 | 97'71 | | | |
| D.E. | 14'01 | 15'47 | 16'49 | 21'61 | 16'80 | 19'63 | 10'41 | | | |
| C.V% | 14'24 | 14'82 | 19'21 | 21'31 | 16'70 | 20'02 | 10'66 | | | |

TABLA XXXVII: CO. LIBRE (mg/L)

| Pto | J-91 | S-91 | N-91 | E-92 | M-92 | MY-92 | J-92 | V.M. | D.E. | C.V. % |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|--------|
| 1 | 0'48 | 0'79 | 3'08 | 0'44 | 0'97 | 1'76 | 0'44 | 1'14 | 0'98 | 85'83 |
| 2 | 2'20 | 2'29 | 3'17 | 0'44 | 0'88 | 0'97 | 0'88 | 1'55 | 1'01 | 64'96 |
| 3 | 0'97 | 1'32 | 2'82 | 0'88 | 1'06 | 1'14 | 0'79 | 1'28 | 0'70 | 54'54 |
| 4 | 0'88 | 1'67 | 2'20 | 0'53 | 0'97 | 1'76 | 0'97 | 1'28 | 0'60 | 46'59 |
| 5 | 0'88 | 2'90 | 3'08 | 0'62 | 0'88 | 1'06 | 0'97 | 1'48 | 1'04 | 69'97 |
| 6 | 1'41 | 2'20 | 2'20 | 0'44 | 1'58 | 1'14 | 0'62 | 1'37 | 0'70 | 50'78 |
| 7 | 1'32 | 3'08 | NS | 0'44 | 1'06 | 0'97 | 1'06 | 1'32 | 0'91 | 68'76 |
| 8 | 0'88 | 1'32 | 4'84 | 0'62 | 0'79 | 2'20 | 0'79 | 1'63 | 1'51 | 92'52 |
| 9 | 0'79 | 1'32 | 2'55 | 0'79 | 1'32 | 0'88 | 0'79 | 1'21 | 0'64 | 53'08 |
| 10 | 0'88 | 2'99 | NS | 0'88 | 1'32 | 2'64 | 0'53 | 1'54 | 1'03 | 66'55 |
| 11 | 1'32 | 3'52 | 3'34 | 0'70 | 1'58 | 1'06 | 0'62 | 1'73 | 1'21 | 69'55 |
| 12 | 1'23 | 2'20 | 2'38 | 0'79 | 0'70 | 0'88 | 0'70 | 1'27 | 0'72 | 56'94 |
| 13 | 1'67 | 1'58 | 2'99 | 0'44 | 0'62 | ND | 0'88 | 1'17 | 1'00 | 85'71 |
| 14 | 1'76 | 3'61 | 0'44 | 0'70 | 0'97 | 4'75 | 1'32 | 1'94 | 1'62 | 83'91 |
| 15 | 0'97 | 2'99 | 2'02 | 0'53 | - | 1'50 | 2'55 | 1'76 | 0'94 | 53'36 |
| 16 | 1'10 | 2'20 | 2'90 | 0'53 | 0'88 | 0'35 | 0'53 | 1'21 | 0'97 | 79'81 |
| 17 | 0'70 | 2'20 | 2'20 | 0'44 | 0'88 | 0'44 | 0'44 | 1'04 | 0'81 | 77'43 |
| 18 | 0'88 | 1'76 | 3'34 | 0'44 | 0'44 | 0'35 | 0'79 | 1'14 | 1'08 | 94'64 |
| 19 | ND | 4'14 | NS | 0'53 | 1'58 | ND | 0'70 | 1'16 | 1'57 | 135'72 |
| 20 | ND | 1'76 | 2'46 | ND | ND | ND | ND | 0'60 | 1'05 | 174'04 |
| 21 | ND | 4'31 | 6'60 | 0'44 | ND | ND | ND | 1'62 | 2'71 | 166'87 |
| V.M. | 0'97 | 2'39 | 2'92 | 0'55 | 0'92 | 1'14 | 0'78 | | | |
| D.E. | 0'55 | 0'95 | 1'22 | 0'19 | 0'43 | 1'08 | 0'50 | | | |
| C.V% | 56'87 | 39'92 | 41'80 | 35'02 | 46'91 | 95'00 | 64'04 | | | |

TABLA XXXVIII: OXIDABILIDAD AL KMnO_4 (mg O_2 /L)

| Pto | J-91 | S-91 | N-91 | E-92 | M-92 | MY-92 | J-92 | V.M. | D.E. | C.V. % |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|--------|
| 1 | 2'97 | 2'09 | 2'09 | 1'41 | 2'19 | 2'83 | 0'95 | 2'08 | 0'72 | 34'59 |
| 2 | 2'52 | 1'31 | 3'19 | 1'77 | 2'63 | 4'00 | 1'89 | 2'47 | 0'92 | 37'13 |
| 3 | 2'85 | 1'11 | 2'51 | 1'68 | 3'00 | 2'72 | 2'26 | 2'30 | 0'69 | 29'73 |
| 4 | 3'19 | 3'66 | 2'82 | 1'53 | 2'70 | 4'20 | 1'79 | 2'84 | 0'96 | 33'64 |
| 5 | 3'41 | 3'37 | 2'87 | 1'27 | 3'03 | 4'05 | 2'17 | 2'88 | 0'91 | 31'71 |
| 6 | 3'33 | 3'02 | 2'87 | 2'08 | 2'79 | 3'05 | 1'98 | 2'73 | 0'51 | 18'64 |
| 7 | 3'02 | 0'95 | 3'16 | 1'54 | 2'96 | 2'45 | 2'12 | 2'31 | 0'83 | 35'92 |
| 8 | 2'67 | 0'95 | - | 1'32 | 3'42 | 2'91 | 2'08 | 2'23 | 0'96 | 42'93 |
| 9 | 3'47 | 3'23 | 3'15 | 1'90 | 3'58 | 4'15 | 2'41 | 3'13 | 0'75 | 24'07 |
| 10 | 3'76 | 5'72 | 4'84 | 2'62 | 3'67 | 4'58 | 3'21 | 4'06 | 1'06 | 25'99 |
| 11 | 2'67 | 3'60 | 4'14 | 3'51 | 3'68 | 3'77 | 3'11 | 3'50 | 0'48 | 13'64 |
| 12 | 3'51 | 2'92 | 3'96 | 3'13 | 3'81 | 4'38 | 3'35 | 3'58 | 0'51 | 14'12 |
| 13 | 2'38 | 2'20 | 2'16 | 1'32 | 2'47 | 5'05 | 2'26 | 2'55 | 1'17 | 45'75 |
| 14 | 2'33 | 1'37 | 2'02 | 2'35 | 2'71 | 2'86 | 2'31 | 2'28 | 0'49 | 21'39 |
| 15 | 2'19 | 1'47 | 2'14 | 2'89 | - | 2'69 | 2'08 | 2'24 | 0'50 | 22'34 |
| 16 | 2'42 | 3'39 | 2'07 | 3'13 | 2'65 | 4'20 | 2'12 | 2'85 | 0'77 | 26'98 |
| 17 | 3'42 | 3'11 | 2'49 | 3'56 | 3'17 | 3'16 | 2'64 | 3'08 | 0'39 | 12'60 |
| 18 | 3'32 | 2'38 | 2'30 | 2'30 | 3'12 | 3'72 | 2'45 | 2'80 | 0'58 | 20'72 |
| 19 | 3'57 | 2'30 | 2'05 | 2'40 | 2'62 | 3'95 | 2'41 | 2'76 | 0'71 | 25'90 |
| 20 | 3'71 | 2'80 | 2'79 | 2'80 | 3'24 | 3'29 | 2'78 | 3'06 | 0'36 | 11'90 |
| 21 | 3'37 | 2'20 | 2'96 | 3'11 | 2'51 | 4'60 | 2'22 | 3'00 | 0'84 | 27'93 |
| V.M. | 3'05 | 2'53 | 2'83 | 2'27 | 3'00 | 3'65 | 2'31 | | | |
| D.E. | 0'48 | 1'13 | 0'75 | 0'74 | 0'45 | 0'73 | 0'51 | | | |
| C.V% | 15'76 | 44'63 | 26'46 | 32'77 | 14'89 | 20'11 | 22'15 | | | |

TABLA XXXIX: NITRATOS (mg/L)

| Pto | J-91 | S-91 | N-91 | E-92 | M-92 | MY-92 | J-92 |
|-----|-------|-------|------|------|------|-------|-------|
| 1 | ND | ND | ND | ND | 2'50 | 5'00 | 10'00 |
| 2 | ND | ND | ND | ND | ND | 5'00 | 10'00 |
| 3 | ND | ND | ND | 2'50 | ND | 5'00 | 10'00 |
| 4 | ND | ND | ND | ND | ND | 5'00 | 7'50 |
| 5 | ND | ND | ND | 2'50 | ND | 5'00 | 10'00 |
| 6 | ND | ND | ND | 2'50 | ND | 2'50 | 5'00 |
| 7 | ND | ND | 2'50 | 5'00 | ND | ND | 20'00 |
| 8 | ND | ND | 2'50 | 5'00 | ND | 2'50 | 5'00 |
| 9 | ND | 5'00 | ND | ND | ND | ND | 5'00 |
| 10 | ND | 2'50 | ND | 5'00 | 5'00 | 10'00 | 5'00 |
| 11 | ND | 5'00 | ND | ND | ND | 5'00 | ND |
| 12 | 2'50 | ND | ND | 2'50 | 2'50 | 5'00 | 10'00 |
| 13 | ND | 10'00 | 2'50 | ND | 5'00 | 10'00 | 5'00 |
| 14 | 2'50 | ND | 5'00 | ND | ND | 2'50 | ND |
| 15 | ND | ND | ND | ND | - | ND | 5'00 |
| 16 | ND | ND | 2'50 | ND | ND | 5'00 | 7'50 |
| 17 | 2'50 | ND | 5'00 | ND | ND | 5'00 | 5'00 |
| 18 | 2'50 | ND | ND | 5'00 | 5'00 | 10'00 | 5'00 |
| 19 | 10'00 | ND | ND | ND | ND | 5'00 | 10'00 |
| 20 | ND | ND | ND | ND | ND | 10'00 | 20'00 |
| 21 | 10'00 | 2'50 | ND | ND | 7'50 | 20'00 | 10'00 |

TABLA XL: NITRITOS (mg/L)

| Pto | J-91 | S-91 | N-91 | E-92 | M-92 | MY-92 | J-92 |
|-----|------|------|------|------|------|-------|------|
| 1 | ND | ND | 0'05 | 0'05 | - | 0'03 | 0'05 |
| 2 | ND | ND | ND | 0'03 | - | 0'03 | 0'05 |
| 3 | ND | ND | 0'05 | 0'03 | - | 0'03 | 0'05 |
| 4 | ND | ND | 0'03 | 0'03 | - | 0'03 | 0'05 |
| 5 | ND | 0'03 | 0'05 | 0'03 | - | 0'03 | 0'05 |
| 6 | ND | 0'03 | 0'05 | 0'05 | - | ND | 0'03 |
| 7 | 0'05 | 0'05 | 0'05 | 0'05 | - | 0'05 | 0'05 |
| 8 | ND | 0'05 | 0'05 | 0'05 | - | 0'05 | 0'05 |
| 9 | 0'05 | 0'05 | ND | 0'03 | - | 0'05 | 0'05 |
| 10 | 0'05 | ND | ND | 0'05 | - | 0'03 | 0'05 |
| 11 | ND | 0'03 | 0'05 | 0'05 | - | 0'03 | 0'05 |
| 12 | ND | 0'05 | 0'05 | 0'05 | - | 0'03 | 0'05 |
| 13 | 0'05 | 0'05 | 0'08 | 0'03 | - | ND | 0'05 |
| 14 | 0'05 | 0'05 | ND | 0'03 | - | ND | 0'05 |
| 15 | ND | 0'03 | 0'03 | 0'03 | - | 0'03 | 0'05 |
| 16 | ND | 0'05 | 0'03 | 0'08 | - | 0'05 | 0'05 |
| 17 | 0'05 | ND | 0'03 | 0'08 | - | 0'05 | 0'05 |
| 18 | 0'05 | 0'03 | 0'03 | 0'08 | - | 0'05 | 0'05 |
| 19 | 0'05 | ND | 0'03 | 0'05 | - | ND | 0'05 |
| 20 | 0'05 | 0'10 | 0'03 | 0'05 | - | ND | 0'05 |
| 21 | 0'10 | 0'03 | 0'03 | 0'03 | - | 0'03 | 0'05 |

TABLA XLI: AMONIACO (mg/L)

| Pto | J-91 | S-91 | N-91 | E-92 | M-92 | MY-92 | J-92 |
|-----|------|------|------|------|------|-------|------|
| 1 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0'25 |
| 2 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0'10 |
| 3 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0'10 |
| 4 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0'10 |
| 5 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0'10 |
| 6 | ND | 0'25 | ND | ND | ND | ND | 0'10 |
| 7 | 0'50 | ND | ND | ND | ND | ND | 0'10 |
| 8 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0'50 |
| 9 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 10 | 0'50 | ND | ND | 0'25 | ND | ND | ND |
| 11 | ND | ND | ND | 0'25 | ND | ND | ND |
| 12 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0'25 |
| 13 | 0'50 | ND | ND | ND | 0'25 | ND | ND |
| 14 | 0'50 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 15 | ND | ND | ND | 0'25 | - | ND | 0'25 |
| 16 | ND | ND | ND | ND | 0'25 | ND | 0'25 |
| 17 | 0'50 | ND | ND | ND | ND | ND | 0'25 |
| 18 | ND | 0'25 | ND | ND | 0'25 | ND | 0'25 |
| 19 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0'25 |
| 20 | ND | ND | ND | ND | 0'25 | ND | 0'10 |
| 21 | 0'25 | ND | ND | ND | 0'25 | 0'25 | 0'25 |

TABLA XLII: CADMIO TOTAL ($\mu\text{g/L}$)

| Pto | J-91 | S-91 | N-91 | E-92 | M-92 | MY-92 | J-92 | V.M. | D.E. | C.V. % |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|--------|
| 1 | 0'07 | 0'75 | ND | 0'60 | 0'47 | 0'53 | 0'35 | 0'40 | 0'28 | 69'63 |
| 2 | 0'19 | 1'00 | 0'50 | 0'75 | 0'66 | 0'31 | 0'50 | 0'56 | 0'27 | 48'83 |
| 3 | 0'38 | 1'07 | 0'25 | 0'69 | 0'57 | 0'44 | 0'31 | 0'53 | 0'28 | 53'16 |
| 4 | 0'07 | 0'75 | 0'25 | 0'69 | 0'57 | 0'28 | 0'38 | 0'43 | 0'25 | 58'65 |
| 5 | 0'07 | 1'50 | 0'13 | 0'50 | 0'41 | 0'32 | 0'50 | 0'49 | 0'48 | 97'22 |
| 6 | 0'07 | 1'13 | 0'25 | 0'44 | 0'57 | 0'57 | 0'41 | 0'49 | 0'33 | 67'76 |
| 7 | 0'19 | 0'75 | 0'38 | 0'76 | 0'47 | 0'47 | 0'35 | 0'48 | 0'21 | 43'45 |
| 8 | 0'19 | 0'88 | 0'25 | 0'63 | 0'50 | 0'35 | 0'38 | 0'45 | 0'24 | 52'57 |
| 9 | 0'16 | 1'00 | 0'25 | 0'50 | 0'31 | 0'38 | 0'25 | 0'41 | 0'28 | 69'52 |
| 10 | 0'19 | 1'00 | 0'25 | 0'60 | 0'57 | 0'47 | 0'31 | 0'48 | 0'28 | 57'10 |
| 11 | 0'07 | 0'94 | 0'25 | 0'88 | 0'63 | 0'44 | 0'35 | 0'51 | 0'32 | 63'61 |
| 12 | 0'19 | 1'38 | 0'25 | 0'82 | 0'57 | 0'56 | 0'60 | 0'62 | 0'40 | 63'60 |
| 13 | 0'72 | 1'00 | 1'13 | 3'19 | 2'63 | 2'57 | 2'07 | 1'90 | 0'96 | 50'22 |
| 14 | 0'47 | 0'75 | 0'50 | 1'16 | 0'69 | 0'85 | 0'94 | 0'77 | 0'24 | 31'86 |
| 15 | 0'50 | 1'00 | 0'50 | 1'50 | - | 1'00 | 1'44 | 0'99 | 0'43 | 43'87 |
| 16 | 0'72 | 0'88 | 0'72 | 1'38 | 1'00 | 1'32 | 1'69 | 1'10 | 0'37 | 33'61 |
| 17 | 0'63 | 1'13 | 0'75 | 1'63 | 1'00 | 1'32 | 1'22 | 1'10 | 0'34 | 31'09 |
| 18 | 0'50 | 0'82 | 0'63 | 1'47 | 1'00 | 1'50 | 1'57 | 1'07 | 0'44 | 41'46 |
| 19 | 0'75 | 1'19 | 1'00 | 2'00 | 1'82 | 2'01 | 1'65 | 1'49 | 0'51 | 34'06 |
| 20 | 1'13 | 1'38 | 1'19 | 2'63 | 1'94 | 1'94 | 2'50 | 1'82 | 0'61 | 33'45 |
| 21 | 1'25 | 1'38 | 1'25 | 2'66 | 2'07 | 2'38 | 2'26 | 1'89 | 0'59 | 31'12 |
| V.M. | 0'41 | 1'03 | 0'51 | 1'21 | 0'92 | 0'95 | 0'95 | | | |
| D.E. | 0'34 | 0'22 | 0'36 | 0'78 | 0'64 | 0'72 | 0'72 | | | |
| C.V% | 84'85 | 21'67 | 70'68 | 64'65 | 69'19 | 75'11 | 75'76 | | | |

TABLA XLIII: COBALTO TOTAL ($\mu\text{g/L}$)

| Pto | J-91 | S-91 | N-91 | E-92 | M-92 | MY-92 | J-92 | V.M. | D.E. | C.V. % |
|------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|------|------|--------|
| 1 | 0'88 | 0'63 | 0'54 | ND | ND | ND | ND | 0'29 | 0'38 | 129'47 |
| 2 | 0'47 | 0'72 | 0'60 | ND | ND | ND | ND | 0'26 | 0'33 | 127'88 |
| 3 | 1'19 | 0'75 | 0'88 | ND | ND | ND | ND | 0'40 | 0'52 | 128'86 |
| 4 | 0'75 | 0'72 | 0'88 | ND | ND | ND | ND | 0'34 | 0'42 | 125'58 |
| 5 | 0'60 | 0'72 | 0'50 | ND | ND | ND | 0'82 | 0'38 | 0'37 | 97'13 |
| 6 | 0'82 | 0'79 | 0'75 | ND | ND | ND | 0'50 | 0'41 | 0'40 | 96'90 |
| 7 | 0'57 | 0'57 | 1'16 | ND | ND | ND | ND | 0'33 | 0'46 | 138'34 |
| 8 | 0'63 | 0'75 | 0'75 | 2'50 | ND | ND | ND | 0'66 | 0'89 | 133'95 |
| 9 | 0'91 | 1'07 | 1'07 | ND | ND | ND | ND | 0'44 | 0'55 | 125'32 |
| 10 | 0'72 | 1'13 | 1'88 | ND | ND | 0'94 | ND | 0'67 | 0'72 | 107'70 |
| 11 | 1'00 | 1'19 | 1'19 | ND | ND | 0'75 | ND | 0'59 | 0'57 | 96'82 |
| 12 | 1'22 | 1'28 | 1'19 | ND | ND | 1'00 | 1'25 | 0'85 | 0'59 | 69'13 |
| 13 | 3'00 | 1'38 | 3'82 | 9'38 | 7'94 | 3'63 | 3'07 | 4'60 | 2'91 | 63'23 |
| 14 | 1'69 | 1'63 | 2'01 | 2'82 | 2'50 | 1'50 | 1'54 | 1'96 | 0'52 | 26'43 |
| 15 | 1'75 | 1'79 | 1'94 | 3'75 | - | 1'38 | 1'60 | 2'04 | 0'86 | 42'33 |
| 16 | 2'19 | 1'57 | 2'28 | 3'76 | 2'50 | 3'25 | 2'38 | 2'56 | 0'72 | 28'28 |
| 17 | 2'56 | 1'50 | 2'51 | 4'38 | 2'50 | 2'32 | 2'28 | 2'58 | 0'87 | 33'87 |
| 18 | 2'19 | 1'50 | 2'38 | 2'19 | 3'75 | 1'91 | 2'44 | 2'34 | 0'70 | 29'93 |
| 19 | 3'00 | 2'31 | 4'63 | 5'00 | 6'25 | 2'63 | 2'85 | 3'81 | 1'49 | 39'02 |
| 20 | 4'31 | 2'47 | 4'32 | 5'32 | 5'94 | 3'82 | 3'13 | 4'19 | 1'20 | 28'58 |
| 21 | 4'88 | 3'35 | 5'38 | 6'88 | 8'13 | 4'19 | 3'35 | 5'17 | 1'80 | 34'81 |
| V.M. | 1'68 | 1'33 | 1'94 | 2'19 | 1'98 | 1'30 | 1'20 | | | |
| D.E. | 1'23 | 0'69 | 1'42 | 2'71 | 2'81 | 1'43 | 1'25 | | | |
| C.V% | 72'89 | 52'19 | 73'31 | 123'81 | 142'39 | 109'86 | 103'69 | | | |

TABLA XLIV: CROMO TOTAL ($\mu\text{g/L}$)

| Pto | J-91 | S-91 | N-91 | E-92 | M-92 | MY-92 | J-92 | V.M. | D.E. | C.V. % |
|------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|------|------|--------|
| 1 | 0'40 | 0'66 | 0'35 | 0'47 | 0'47 | ND | ND | 0'34 | 0'25 | 74'07 |
| 2 | ND | 0'47 | 0'35 | 0'41 | 0'38 | ND | ND | 0'23 | 0'22 | 94'86 |
| 3 | 0'47 | 0'38 | 0'44 | 0'31 | 0'38 | ND | ND | 0'28 | 0'20 | 70'61 |
| 4 | 0'31 | 0'57 | 0'53 | 0'38 | 0'35 | ND | ND | 0'31 | 0'23 | 74'90 |
| 5 | ND | 0'50 | 0'57 | 0'25 | 0'32 | ND | ND | 0'23 | 0'24 | 103'91 |
| 6 | ND | 0'57 | 0'44 | 0'63 | 0'35 | ND | ND | 0'28 | 0'28 | 98'68 |
| 7 | ND | 0'44 | 0'50 | 0'44 | 0'38 | ND | ND | 0'25 | 0'24 | 94'55 |
| 8 | ND | 0'50 | 0'38 | 0'44 | 0'38 | ND | ND | 0'24 | 0'23 | 95'03 |
| 9 | ND | 0'53 | 0'41 | 0'32 | 0'38 | ND | ND | 0'23 | 0'23 | 97'27 |
| 10 | 0'31 | 0'47 | 0'63 | 0'53 | 0'50 | ND | ND | 0'35 | 0'26 | 73'54 |
| 11 | 0'88 | 0'44 | 0'44 | 0'32 | 0'38 | ND | ND | 0'35 | 0'30 | 85'67 |
| 12 | 0'42 | 0'50 | 0'47 | 0'41 | 0'38 | ND | ND | 0'31 | 0'22 | 69'48 |
| 13 | 2'46 | 0'78 | 1'25 | 3'13 | 1'69 | 1'35 | 0'57 | 1'60 | 0'91 | 56'94 |
| 14 | 1'81 | 0'63 | 0'72 | 0'60 | 0'66 | ND | ND | 0'63 | 0'61 | 95'81 |
| 15 | 0'94 | 0'72 | 0'69 | 0'79 | - | ND | ND | 0'52 | 0'42 | 79'20 |
| 16 | 1'36 | 0'63 | 1'10 | 0'75 | 0'66 | 0'94 | 0'57 | 0'86 | 0'29 | 33'73 |
| 17 | 2'04 | 0'53 | 1'00 | 0'85 | 1'00 | ND | 0'32 | 0'82 | 0'65 | 79'67 |
| 18 | 1'29 | 0'63 | 0'94 | 0'75 | 0'75 | 0'79 | ND | 0'74 | 0'39 | 52'78 |
| 19 | 1'71 | 1'10 | 1'53 | 0'97 | 1'32 | 1'50 | 0'50 | 1'23 | 0'41 | 33'42 |
| 20 | 3'96 | 1'07 | 1'76 | 1'32 | 1'25 | 1'54 | 0'69 | 1'66 | 1'07 | 64'71 |
| 21 | 3'83 | 1'47 | 1'88 | 1'63 | 1'53 | 1'50 | 0'75 | 1'80 | 0'96 | 53'38 |
| V.M. | 1'06 | 0'65 | 0'78 | 0'75 | 0'68 | 0'36 | 0'19 | | | |
| D.E. | 1'18 | 0'26 | 0'46 | 0'63 | 0'43 | 0'60 | 0'27 | | | |
| C.V% | 111'67 | 40'03 | 59'08 | 84'40 | 63'14 | 164'00 | 147'07 | | | |

TABLA XLV: COBRE TOTAL ($\mu\text{g/L}$)

| Pto | J-91 | S-91 | N-91 | E-92 | M-92 | MY-92 | J-92 | V.M. | D.E. | C.V. % |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|--------|
| 1 | 3'57 | 1'50 | 1'69 | 2'38 | 1'85 | 1'97 | 2'03 | 2'14 | 0'69 | 32'13 |
| 2 | 1'42 | 1'08 | 1'49 | 2'29 | 2'35 | 2'44 | 3'72 | 2'11 | 0'89 | 41'94 |
| 3 | 3'85 | 0'54 | 1'08 | 2'57 | 1'75 | 2'69 | 2'88 | 2'19 | 1'14 | 51'88 |
| 4 | 3'08 | 1'41 | 1'15 | 1'88 | 2'44 | 2'88 | 2'44 | 2'18 | 0'73 | 33'35 |
| 5 | 2'44 | 3'43 | 1'68 | 1'94 | 2'29 | 2'03 | 2'00 | 2'26 | 0'57 | 25'32 |
| 6 | 2'53 | 0'99 | 1'80 | 2'31 | 2'03 | 3'25 | 3'60 | 2'36 | 0'88 | 37'37 |
| 7 | 1'62 | 0'44 | 2'73 | 1'69 | 1'69 | 2'25 | 1'53 | 1'71 | 0'71 | 41'33 |
| 8 | 0'51 | 2'07 | 2'08 | 2'32 | 1'50 | 1'75 | 1'82 | 1'72 | 0'60 | 34'66 |
| 9 | 3'15 | 4'12 | 1'98 | 2'25 | 1'60 | 3'76 | 1'44 | 2'61 | 1'07 | 40'75 |
| 10 | 2'71 | 4'43 | 2'59 | 2'78 | 2'75 | 2'63 | 1'69 | 2'80 | 0'81 | 29'09 |
| 11 | 3'10 | 4'09 | 1'94 | 2'38 | 1'72 | 2'22 | 1'69 | 2'45 | 0'87 | 35'53 |
| 12 | 2'50 | 2'34 | 1'60 | 2'41 | 1'69 | 2'69 | 1'91 | 2'16 | 0'43 | 19'69 |
| 13 | 2'74 | 1'87 | 5'25 | 3'00 | 2'85 | 3'82 | 2'16 | 3'10 | 1'14 | 36'65 |
| 14 | 2'38 | 1'30 | 1'30 | 2'56 | 2'06 | 2'10 | 1'88 | 1'94 | 0'49 | 25'26 |
| 15 | 4'56 | 2'26 | 1'41 | 2'56 | - | 2'13 | 1'85 | 2'46 | 1'10 | 44'66 |
| 16 | 2'44 | 3'07 | 1'87 | 3'13 | 2'41 | 2'28 | 2'32 | 2'50 | 0'45 | 17'95 |
| 17 | 1'96 | 2'06 | 1'64 | 3'10 | 1'76 | 2'57 | 2'35 | 2'21 | 0'51 | 23'07 |
| 18 | 1'66 | 2'20 | 1'90 | 3'63 | 1'91 | 3'82 | 2'00 | 2'45 | 0'89 | 36'39 |
| 19 | 1'92 | 1'56 | 2'05 | 2'32 | 2'41 | 2'94 | 2'16 | 2'19 | 0'43 | 19'67 |
| 20 | 2'50 | 1'99 | 2'03 | 2'66 | 2'50 | 2'85 | 2'44 | 2'42 | 0'31 | 12'96 |
| 21 | 2'28 | 1'86 | 2'14 | 3'78 | 3'25 | 2'88 | 2'41 | 2'66 | 0'68 | 25'56 |
| V.M. | 2'52 | 2'12 | 1'97 | 2'57 | 2'14 | 2'66 | 2'21 | | | |
| D.E. | 0'87 | 1'10 | 0'84 | 0'51 | 0'46 | 0'59 | 0'58 | | | |
| C.V% | 34'34 | 52'00 | 42'41 | 19'99 | 21'60 | 22'16 | 26'25 | | | |

TABLA XLVI: HIERRO TOTAL ($\mu\text{g/L}$)

| Pto | J-91 | S-91 | N-91 | E-92 | M-92 | MY-92 | J-92 | V.M. | D.E. | C.V. % |
|------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1 | 49'25 | 75'32 | 46'88 | 36'37 | 95'32 | 47'19 | 94'91 | 63'61 | 24'56 | 38'62 |
| 2 | 26'72 | 39'35 | 32'19 | 63'13 | 76'88 | 32'51 | 74'72 | 49'36 | 21'53 | 43'62 |
| 3 | 62'44 | 69'07 | 37'50 | 31'88 | 61'57 | 38'13 | 80'82 | 54'49 | 18'65 | 34'23 |
| 4 | 79'47 | 76'88 | 68'75 | 40'32 | 41'57 | 48'13 | 80'81 | 62'28 | 18'28 | 29'36 |
| 5 | 58'19 | 83'44 | 33'75 | 22'51 | 48'13 | 46'88 | 104'72 | 56'80 | 28'54 | 50'25 |
| 6 | 111'77 | 194'07 | 65'94 | 90'44 | 88'13 | 81'88 | 119'00 | 107'32 | 42'22 | 39'34 |
| 7 | 39'79 | 77'19 | 181'57 | 37'19 | 46'88 | 35'00 | 44'26 | 65'98 | 52'91 | 80'19 |
| 8 | 96'53 | 72'82 | 38'63 | 58'44 | 47'51 | 76'25 | 79'29 | 67'07 | 20'00 | 29'82 |
| 9 | 181'58 | 268'44 | 291'07 | 72'82 | 81'88 | 94'38 | 85'88 | 153'72 | 93'66 | 60'93 |
| 10 | 68'00 | 341'88 | 1381'88 | 388'63 | 190'63 | 331'88 | 120'35 | 403'32 | 448'04 | 111'09 |
| 11 | 96'07 | 278'75 | 131'57 | 71'25 | 94'38 | 86'88 | 88'85 | 121'11 | 71'88 | 59'35 |
| 12 | 109'43 | 336'88 | 138'44 | 59'38 | 83'75 | 78'75 | 160'88 | 138'22 | 94'45 | 68'34 |
| 13 | 78'15 | 128'75 | 70'32 | 91'25 | 124'69 | 79'38 | 33'82 | 86'62 | 32'72 | 37'77 |
| 14 | 93'80 | 96'88 | 65'32 | 71'88 | 75'32 | 89'07 | 84'47 | 82'39 | 11'84 | 14'37 |
| 15 | 107'06 | 129'38 | 60'00 | 75'19 | - | 93'13 | 92'57 | 92'89 | 24'20 | 26'05 |
| 16 | 69'28 | 157'19 | 125'94 | 182'94 | 94'38 | 81'88 | 76'41 | 112'57 | 43'92 | 39'02 |
| 17 | 80'77 | 118'44 | 78'44 | 98'76 | 88'75 | 77'50 | 70'72 | 87'63 | 16'30 | 18'60 |
| 18 | 97'15 | 108'76 | 82'19 | 94'38 | 85'00 | 73'44 | 75'72 | 88'09 | 12'66 | 14'37 |
| 19 | 114'94 | 112'51 | 85'32 | 64'07 | 82'50 | 77'50 | 60'57 | 85'34 | 21'41 | 25'09 |
| 20 | 215'51 | 150'63 | 103'44 | 89'69 | 118'13 | 215'32 | 97'75 | 141'50 | 54'17 | 38'28 |
| 21 | 104'61 | 115'94 | 113'75 | 96'44 | 78'94 | 93'75 | 67'13 | 95'79 | 17'87 | 18'66 |
| V.M. | 92'41 | 144'41 | 153'95 | 87'47 | 85'22 | 89'47 | 85'41 | | | |
| D.E. | 42'17 | 86'75 | 280'72 | 75'09 | 32'41 | 65'42 | 26'38 | | | |
| C.V% | 45'64 | 60'08 | 182'35 | 85'84 | 38'03 | 73'12 | 30'87 | | | |

TABLA XLVII: MANGANESO TOTAL ($\mu\text{g/L}$)

| Pto | J-91 | S-91 | N-91 | E-92 | M-92 | MY-92 | J-92 | V.M. | D.E. | C.V. % |
|------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1 | 8'82 | 9'91 | 3'78 | 7'50 | 10'78 | 5'75 | 9'91 | 8'06 | 2'54 | 31'53 |
| 2 | 2'94 | 3'07 | 2'54 | 11'81 | 5'35 | 3'19 | 4'38 | 4'75 | 3'26 | 68'57 |
| 3 | 17'85 | 9'22 | 3'75 | 5'69 | 3'94 | 5'07 | 5'88 | 7'34 | 4'97 | 67'74 |
| 4 | 8'44 | 9'06 | 5'04 | 11'72 | 3'35 | 6'19 | 5'44 | 7'03 | 2'85 | 40'56 |
| 5 | 6'78 | 13'94 | 4'91 | 4'75 | 6'16 | 7'97 | 12'94 | 8'21 | 3'75 | 45'69 |
| 6 | 11'85 | 17'22 | 8'41 | 10'69 | 9'60 | 8'78 | 12'76 | 11'33 | 3'04 | 26'83 |
| 7 | 2'94 | 3'53 | 178'13 | 3'57 | 4'88 | 2'47 | 2'75 | 28'32 | 66'06 | 233'24 |
| 8 | 9'75 | 5'32 | 6'50 | 9'04 | 4'19 | 9'94 | 9'10 | 7'69 | 2'32 | 30'21 |
| 9 | 15'75 | 23'44 | 39'38 | 10'22 | 9'75 | 11'38 | 9'29 | 17'03 | 11'06 | 64'92 |
| 10 | 22'75 | 67'50 | 328'76 | 96'57 | 51'19 | 169'69 | 44'07 | 111'50 | 107'09 | 96'04 |
| 11 | 70'00 | 326'25 | 252'50 | 174'44 | 46'19 | 146'25 | 133'75 | 164'20 | 98'50 | 59'99 |
| 12 | 89'69 | 261'25 | 77'82 | 33'41 | 19'25 | 74'07 | 200'32 | 107'97 | 89'30 | 82'71 |
| 13 | 9'16 | 14'32 | 13'57 | 20'32 | 22'03 | 32'51 | 12'60 | 17'79 | 7'88 | 44'29 |
| 14 | 6'38 | 6'44 | 2'13 | 8'88 | 4'03 | 9'53 | 21'35 | 8'39 | 6'27 | 74'67 |
| 15 | 7'88 | 10'47 | 2'82 | 9'10 | - | 10'94 | 23'13 | 10'72 | 6'74 | 62'87 |
| 16 | 8'82 | 15'25 | 15'79 | 15'16 | 6'44 | 14'07 | 18'28 | 13'40 | 4'20 | 31'35 |
| 17 | 36'88 | 12'72 | 17'07 | 28'03 | 16'60 | 15'57 | 20'47 | 21'05 | 8'51 | 40'44 |
| 18 | 17'57 | 12'63 | 27'32 | 23'88 | 15'07 | 17'41 | 30'00 | 20'55 | 6'55 | 31'89 |
| 19 | 37'82 | 16'85 | 10'91 | 8'72 | 12'22 | 19'35 | 18'82 | 17'81 | 9'71 | 54'54 |
| 20 | 10'53 | 7'13 | 4'57 | 6'63 | 7'50 | 13'19 | 9'19 | 8'39 | 2'84 | 33'82 |
| 21 | 14'69 | 14'16 | 8'85 | 11'13 | 9'04 | 17'94 | 11'50 | 12'47 | 3'30 | 26'45 |
| V.M. | 19'87 | 40'94 | 48'31 | 24'35 | 13'38 | 28'63 | 29'33 | | | |
| D.E. | 21'69 | 83'63 | 88'39 | 38'75 | 12'88 | 44'63 | 46'78 | | | |
| C.V% | 109'13 | 204'28 | 182'95 | 159'16 | 96'25 | 155'86 | 159'50 | | | |

TABLA XLVIII: NIQUEL TOTAL ($\mu\text{g/L}$)

| Pto | J-91 | S-91 | N-91 | E-92 | M-92 | MY-92 | J-92 | V.M. | D.E. | C.V. % |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|--------|
| 1 | 0'77 | 1'28 | 1'44 | 2'19 | 3'76 | 0'97 | 1'22 | 1'66 | 1'03 | 61'90 |
| 2 | 0'54 | 7'38 | 1'32 | ND | 1'88 | 2'07 | 1'25 | 2'06 | 2'45 | 118'90 |
| 3 | 1'54 | 3'25 | 1'85 | 0'94 | ND | 1'06 | 2'19 | 1'55 | 1'03 | 66'78 |
| 4 | 1'00 | 1'32 | 2'75 | ND | 3'44 | 0'91 | 1'06 | 1'50 | 1'18 | 79'03 |
| 5 | 0'96 | 2'44 | 1'03 | 1'56 | 2'82 | 1'04 | 1'78 | 1'66 | 0'74 | 44'30 |
| 6 | 1'62 | 1'82 | 3'50 | 2'50 | 3'13 | 1'44 | 3'69 | 2'53 | 0'93 | 36'70 |
| 7 | 1'25 | 1'07 | 2'69 | ND | 2'50 | 1'13 | 0'97 | 1'37 | 0'93 | 67'93 |
| 8 | 1'34 | 1'16 | 1'13 | 2'50 | 2'82 | 1'29 | 1'13 | 1'62 | 0'72 | 44'21 |
| 9 | 1'69 | 2'10 | 2'22 | 2'50 | 3'44 | 1'97 | 1'28 | 2'17 | 0'68 | 31'41 |
| 10 | 1'75 | 2'50 | 3'69 | 1'88 | 3'44 | 1'75 | 1'75 | 2'39 | 0'85 | 35'33 |
| 11 | 2'49 | 1'94 | 4'66 | 4'63 | 3'44 | 2'03 | 1'60 | 2'97 | 1'28 | 43'22 |
| 12 | 2'57 | 2'26 | 2'56 | 5'00 | 4'69 | 3'50 | 3'35 | 3'42 | 1'08 | 31'43 |
| 13 | 3'46 | 2'13 | 5'67 | 11'88 | 9'38 | 5'76 | 4'32 | 6'09 | 3'43 | 56'27 |
| 14 | 2'81 | 2'78 | 5'16 | 5'63 | 6'88 | 3'69 | 2'76 | 4'24 | 1'65 | 38'97 |
| 15 | 2'31 | 2'85 | 2'63 | 4'69 | - | 3'06 | 2'63 | 3'03 | 0'85 | 28'13 |
| 16 | 2'79 | 2'32 | 4'41 | 5'94 | 5'00 | 3'50 | 3'69 | 3'95 | 1'26 | 31'93 |
| 17 | 3'12 | 2'13 | 3'54 | 4'38 | 5'63 | 4'06 | 4'32 | 3'88 | 1'10 | 28'40 |
| 18 | 2'46 | 2'47 | 3'28 | 4'69 | 3'44 | 3'04 | 2'88 | 3'18 | 0'76 | 23'98 |
| 19 | 3'19 | 3'10 | 6'04 | 7'19 | 7'50 | 4'88 | 3'57 | 5'07 | 1'87 | 36'96 |
| 20 | 5'15 | 3'31 | 8'13 | 9'07 | 8'75 | 4'91 | 3'94 | 6'18 | 2'40 | 38'91 |
| 21 | 5'50 | 4'04 | 9'19 | 8'13 | 9'07 | 5'50 | 4'72 | 6'59 | 2'15 | 32'57 |
| V.M. | 2'30 | 2'56 | 3'66 | 4'06 | 4'55 | 2'74 | 2'58 | | | |
| D.E. | 1'28 | 1'31 | 2'15 | 3'10 | 2'49 | 1'56 | 1'22 | | | |
| C.V% | 55'69 | 51'20 | 58'81 | 76'30 | 54'66 | 56'93 | 47'47 | | | |

TABLA XLIX: PLOMO TOTAL ($\mu\text{g/L}$)

| Pto | J-91 | S-91 | N-91 | E-92 | M-92 | MY-92 | J-92 | V.M. | D.E. | C.V. † |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|--------|
| 1 | 3'91 | 1'76 | 1'97 | 4'03 | 4'51 | 3'31 | 6'82 | 3'76 | 1'70 | 45'34 |
| 2 | 5'16 | 4'54 | 5'94 | 28'51 | 16'25 | 7'25 | 23'16 | 12'97 | 9'75 | 75'15 |
| 3 | 7'35 | 3'01 | 2'91 | 7'25 | 7'69 | 5'97 | 10'56 | 6'39 | 2'72 | 42'59 |
| 4 | 2'94 | 2'79 | 4'50 | 7'04 | 5'29 | 10'32 | 8'13 | 5'86 | 2'79 | 47'55 |
| 5 | 2'03 | 1'88 | 3'38 | 4'25 | 4'41 | 12'38 | 10'41 | 5'53 | 4'16 | 75'17 |
| 6 | 3'07 | 21'38 | 3'50 | 4'69 | 4'51 | 4'60 | 4'85 | 6'66 | 6'53 | 98'04 |
| 7 | 2'41 | 1'56 | 5'50 | 2'32 | 2'72 | 3'63 | 4'82 | 3'28 | 1'44 | 43'78 |
| 8 | 2'07 | 1'56 | 3'75 | 2'35 | 4'82 | 3'63 | 4'28 | 3'21 | 1'22 | 38'10 |
| 9 | 5'50 | 3'10 | 6'69 | 2'85 | 4'57 | 3'97 | 4'50 | 4'45 | 1'34 | 30'05 |
| 10 | 2'19 | 5'63 | 3'16 | 4'35 | 3'32 | 4'82 | 5'63 | 4'16 | 1'32 | 31'64 |
| 11 | 2'57 | 2'88 | 2'78 | 3'57 | 3'72 | 4'63 | 4'60 | 3'54 | 0'85 | 23'94 |
| 12 | 2'63 | 3'50 | 2'60 | 4'19 | 3'26 | 4'60 | 7'51 | 4'04 | 1'70 | 42'06 |
| 13 | 8'38 | 4'01 | 8'38 | 19'69 | 15'25 | 16'75 | 12'75 | 12'17 | 5'52 | 45'33 |
| 14 | 6'41 | 4'13 | 4'72 | 6'66 | 7'57 | 9'19 | 6'13 | 6'40 | 1'70 | 26'50 |
| 15 | 6'63 | 5'63 | 4'38 | 7'35 | - | 9'16 | 5'72 | 6'48 | 1'65 | 25'53 |
| 16 | 5'97 | 2'97 | 5'81 | 8'75 | 5'88 | 9'63 | 9'75 | 6'97 | 2'50 | 35'89 |
| 17 | 7'44 | 2'69 | 5'66 | 8'69 | 7'69 | 15'57 | 9'03 | 8'11 | 3'93 | 48'50 |
| 18 | 6'03 | 3'59 | 4'78 | 8'22 | 6'88 | 11'88 | 7'91 | 7'04 | 2'70 | 38'30 |
| 19 | 7'00 | 5'69 | 8'38 | 12'44 | 11'13 | 11'88 | 10'69 | 9'60 | 2'59 | 27'00 |
| 20 | 11'35 | 5'66 | 11'03 | 14'75 | 12'25 | 19'51 | 13'53 | 12'58 | 4'19 | 33'33 |
| 21 | 12'35 | 8'13 | 11'54 | 18'82 | 20'32 | 17'88 | 14'44 | 14'78 | 4'42 | 29'92 |
| V.M. | 5'40 | 4'58 | 5'30 | 8'61 | 7'60 | 9'07 | 8'82 | | | |
| D.E. | 2'91 | 4'10 | 2'58 | 6'60 | 4'80 | 5'00 | 4'41 | | | |
| C.V. † | 53'84 | 89'54 | 48'68 | 76'71 | 63'10 | 55'13 | 49'96 | | | |

TABLA 1: CINC TOTAL ($\mu\text{g/L}$)

| Pto | J-91 | S-91 | N-91 | E-92 | M-92 | MY-92 | J-92 | V.M. | D.E. | C.V. % |
|------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 1 | 8'81 | 7'57 | 5'35 | 11'44 | 9'38 | 16'50 | 6'13 | 9'31 | 3'77 | 40'50 |
| 2 | 25'91 | 104'44 | 57'57 | 69'07 | 63'44 | 33'22 | 35'10 | 55'54 | 27'19 | 48'95 |
| 3 | 43'10 | 42'26 | 22'57 | 23'19 | 26'57 | 20'66 | 19'28 | 28'23 | 10'13 | 35'88 |
| 4 | 14'94 | 24'38 | 17'25 | 26'35 | 21'69 | 18'22 | 17'41 | 20'03 | 4'19 | 20'92 |
| 5 | 26'73 | 47'25 | 20'16 | 47'53 | 19'26 | 27'22 | 38'81 | 32'42 | 12'06 | 37'18 |
| 6 | 17'06 | 16'69 | 13'57 | 19'29 | 20'88 | 16'13 | 15'32 | 16'99 | 2'44 | 14'36 |
| 7 | 10'68 | 5'44 | 18'16 | 13'44 | 7'63 | 14'44 | 10'07 | 11'41 | 4'30 | 37'72 |
| 8 | 6'52 | 5'19 | 6'38 | 10'69 | 16'25 | 9'79 | 5'53 | 8'62 | 3'97 | 46'06 |
| 9 | 93'63 | 115'07 | 27'72 | 21'00 | 10'88 | 18'19 | 8'94 | 42'20 | 43'36 | 102'73 |
| 10 | 12'63 | 19'91 | 18'28 | 44'53 | 51'35 | 27'94 | 11'13 | 26'54 | 15'73 | 59'27 |
| 11 | 8'69 | 10'88 | 10'31 | 8'76 | 15'82 | 11'25 | 15'69 | 11'63 | 2'98 | 25'65 |
| 12 | 8'50 | 17'63 | 9'10 | 7'59 | 10'32 | 12'29 | 24'00 | 12'78 | 5'98 | 46'80 |
| 13 | 10'06 | 13'35 | 7'44 | 13'69 | 8'25 | 21'38 | 11'54 | 12'24 | 4'67 | 38'17 |
| 14 | 11'58 | 8'72 | 8'69 | 15'44 | 10'26 | 22'63 | 10'57 | 12'56 | 4'99 | 39'77 |
| 15 | 10'56 | 14'10 | 6'57 | 14'47 | - | 10'44 | 7'44 | 10'60 | 3'27 | 30'86 |
| 16 | 16'09 | 10'97 | 14'16 | 15'47 | 6'03 | 10'63 | 10'69 | 12'01 | 3'51 | 29'20 |
| 17 | 5'81 | 7'16 | 10'01 | 10'82 | 9'19 | 14'16 | 8'97 | 9'45 | 2'68 | 28'40 |
| 18 | 5'25 | 6'44 | 9'25 | 10'85 | 4'25 | 11'88 | 8'16 | 8'01 | 2'85 | 35'61 |
| 19 | 6'35 | 10'06 | 10'01 | 8'26 | 10'76 | 15'53 | 8'22 | 9'88 | 2'90 | 29'38 |
| 20 | 9'25 | 8'35 | 12'79 | 9'16 | 7'63 | 16'22 | 7'66 | 10'15 | 3'20 | 31'51 |
| 21 | 9'63 | 9'31 | 11'26 | 12'50 | 9'41 | 13'78 | 11'76 | 11'09 | 1'72 | 15'54 |
| V.M. | 17'23 | 24'06 | 15'08 | 19'69 | 16'96 | 17'26 | 13'92 | | | |
| D.E. | 19'17 | 29'88 | 11'09 | 15'26 | 14'75 | 6'17 | 8'72 | | | |
| C.V% | 111'29 | 124'22 | 73'53 | 77'51 | 86'95 | 35'73 | 62'64 | | | |

TABLA LI: CADMIO DISUELTO ($\mu\text{g/L}$)

| Pto | J-91 | S-91 | N-91 | E-92 | M-92 | MY-92 | J-92 | V.M. | D.E. | C.V. % |
|------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|--------|
| 1 | ND | 0'32 | ND | ND | ND | 0'38 | 0'38 | 0'15 | 0'19 | 125'39 |
| 2 | - | 0'63 | 0'25 | 0'57 | 0'57 | 0'38 | ND | 0'40 | 0'24 | 60'58 |
| 3 | ND | 0'38 | 0'25 | 0'50 | 0'38 | 0'32 | 0'38 | 0'32 | 0'16 | 50'14 |
| 4 | ND | 0'25 | 0'25 | 0'63 | 0'38 | ND | 0'13 | 0'23 | 0'22 | 95'28 |
| 5 | ND | 0'19 | ND | 0'41 | 0'38 | ND | 0'50 | 0'21 | 0'22 | 103'21 |
| 6 | ND | 0'25 | 0'19 | 0'44 | 0'44 | ND | 0'38 | 0'24 | 0'19 | 78'37 |
| 7 | ND | 0'22 | 0'32 | 0'50 | ND | ND | ND | 0'15 | 0'20 | 136'37 |
| 8 | ND | 0'25 | 0'19 | 0'63 | 0'38 | 0'38 | ND | 0'26 | 0'23 | 86'37 |
| 9 | ND | 0'35 | 0'25 | 0'32 | 0'38 | 0'32 | ND | 0'23 | 0'16 | 70'40 |
| 10 | ND | 0'32 | 0'25 | 0'38 | 0'35 | 0'50 | ND | 0'26 | 0'19 | 74'29 |
| 11 | 0'07 | 0'25 | 0'25 | 0'72 | 0'41 | 0'44 | 0'32 | 0'35 | 0'20 | 57'84 |
| 12 | ND | 0'25 | 0'25 | 0'63 | 0'44 | 0'63 | 0'63 | 0'40 | 0'25 | 61'02 |
| 13 | 0'63 | 0'32 | 0'94 | 2'88 | 1'41 | 1'57 | 1'51 | 1'32 | 0'83 | 62'95 |
| 14 | 0'25 | 0'50 | 0'50 | 0'94 | 0'50 | 0'88 | 0'82 | 0'63 | 0'26 | 40'64 |
| 15 | 0'25 | 0'50 | 0'50 | 1'38 | - | 1'01 | 0'97 | 0'77 | 0'42 | 54'78 |
| 16 | 0'44 | 0'53 | 0'57 | 1'19 | 0'66 | 1'32 | 1'31 | 0'86 | 0'39 | 45'84 |
| 17 | 0'50 | 0'41 | 0'63 | 1'22 | 0'88 | 1'06 | 1'00 | 0'81 | 0'31 | 37'52 |
| 18 | 0'38 | 0'50 | 0'50 | 1'38 | 0'72 | 1'13 | 1'16 | 0'82 | 0'40 | 47'85 |
| 19 | 0'75 | 0'79 | 1'00 | 1'41 | 1'38 | 1'16 | 1'28 | 1'11 | 0'27 | 24'35 |
| 20 | 1'13 | 0'75 | 1'07 | 2'06 | 1'25 | 1'88 | 1'91 | 1'44 | 0'51 | 35'33 |
| 21 | 1'13 | 0'91 | 1'25 | 2'69 | 1'56 | 2'03 | 1'88 | 1'64 | 0'61 | 37'55 |
| V.M. | 0'28 | 0'42 | 0'45 | 0'99 | 0'62 | 0'73 | 0'69 | | | |
| D.E. | 0'37 | 0'20 | 0'34 | 0'75 | 0'44 | 0'60 | 0'61 | | | |
| C.V% | 132'93 | 47'22 | 76'36 | 75'20 | 70'06 | 82'10 | 88'35 | | | |

TABLA LII: COBALTO DISUELTO ($\mu\text{g/L}$)

| Pto | J-91 | S-91 | N-91 | E-92 | M-92 | MY-92 | J-92 | V.M. | D.E. | C.V. % |
|------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|------|------|--------|
| 1 | 0'53 | 0'69 | 0'57 | ND | ND | ND | ND | 0'26 | 0'32 | 126'13 |
| 2 | - | 0'57 | 0'63 | ND | ND | ND | ND | 0'20 | 0'31 | 155'21 |
| 3 | 0'69 | 0'63 | 0'82 | ND | ND | ND | ND | 0'31 | 0'39 | 126'06 |
| 4 | 0'51 | 0'75 | 0'66 | ND | ND | ND | ND | 0'27 | 0'35 | 127'31 |
| 5 | 0'51 | 0'44 | 0'50 | ND | ND | ND | ND | 0'21 | 0'26 | 125'17 |
| 6 | 0'88 | 0'69 | 0'75 | ND | ND | ND | ND | 0'33 | 0'42 | 125'86 |
| 7 | 0'51 | 0'50 | 0'69 | ND | ND | ND | ND | 0'24 | 0'31 | 127'29 |
| 8 | 0'63 | 0'75 | 0'53 | ND | ND | ND | ND | 0'27 | 0'35 | 126'88 |
| 9 | 0'50 | 0'88 | 0'88 | ND | ND | ND | ND | 0'32 | 0'42 | 130'75 |
| 10 | 0'69 | 0'88 | 1'63 | ND | ND | ND | ND | 0'46 | 0'64 | 139'63 |
| 11 | 0'63 | 1'19 | 0'94 | ND | ND | ND | ND | 0'39 | 0'52 | 131'31 |
| 12 | 0'75 | 0'94 | 1'25 | ND | ND | ND | ND | 0'42 | 0'54 | 129'46 |
| 13 | 3'00 | 1'38 | 3'57 | 6'88 | 7'50 | 3'00 | 3'00 | 4'05 | 2'26 | 55'78 |
| 14 | 1'63 | 1'69 | 1'63 | 2'50 | ND | 1'13 | ND | 1'23 | 0'93 | 75'81 |
| 15 | 1'76 | 1'57 | 1'88 | 3'13 | - | ND | 1'63 | 1'66 | 1'00 | 60'08 |
| 16 | 2'13 | 1'57 | 2'19 | ND | ND | 1'85 | 1'44 | 1'31 | 0'94 | 71'36 |
| 17 | 2'63 | 1'38 | 2'25 | ND | ND | 1'82 | ND | 1'15 | 1'15 | 99'22 |
| 18 | 2'25 | 1'50 | 2'00 | ND | 3'13 | 1'88 | ND | 1'54 | 1'16 | 75'61 |
| 19 | 3'00 | 2'25 | 3'56 | 4'38 | 5'00 | 2'63 | 2'01 | 3'26 | 1'11 | 34'10 |
| 20 | 4'25 | 2'50 | 3'76 | 5'00 | 5'63 | 3'44 | 2'00 | 3'80 | 1'29 | 34'09 |
| 21 | 4'75 | 3'07 | 4'47 | 6'88 | 7'50 | 3'78 | 2'38 | 4'69 | 1'89 | 40'39 |
| V.M. | 1'61 | 1'23 | 1'67 | 1'37 | 1'44 | 0'93 | 0'59 | | | |
| D.E. | 1'29 | 0'69 | 1'20 | 2'35 | 2'62 | 1'30 | 0'98 | | | |
| C.V% | 80'13 | 55'92 | 71'38 | 171'17 | 182'43 | 139'65 | 164'65 | | | |

TABLA LIII: CROMO DISUELTO ($\mu\text{g/L}$)

| Pto | J-91 | S-91 | N-91 | E-92 | M-92 | MY-92 | J-92 | V.M. | D.E. | C.V. ‡ |
|------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|------|------|------|--------|
| 1 | ND | ND | ND | ND | 0'25 | ND | ND | 0'04 | 0'10 | 264'58 |
| 2 | - | ND | ND | 0'38 | 0'25 | ND | ND | 0'11 | 0'17 | 159'79 |
| 3 | ND | ND | ND | 0'38 | 0'13 | ND | ND | 0'07 | 0'14 | 197'43 |
| 4 | ND | ND | 0'50 | 0'25 | 0'25 | ND | ND | 0'14 | 0'20 | 137'69 |
| 5 | ND | ND | ND | 0'25 | ND | ND | ND | 0'04 | 0'10 | 264'58 |
| 6 | ND | ND | ND | 0'38 | 0'25 | ND | ND | 0'09 | 0'16 | 175'80 |
| 7 | ND | ND | 0'44 | ND | 0'38 | ND | ND | 0'12 | 0'20 | 171'42 |
| 8 | ND | ND | ND | 0'25 | ND | ND | ND | 0'04 | 0'10 | 264'58 |
| 9 | ND | ND | ND | 0'25 | 0'25 | ND | ND | 0'07 | 0'12 | 170'78 |
| 10 | ND | ND | ND | 0'25 | 0'25 | ND | ND | 0'07 | 0'12 | 170'78 |
| 11 | ND | ND | ND | 0'25 | ND | ND | ND | 0'04 | 0'10 | 264'58 |
| 12 | ND | ND | ND | 0'25 | 0'25 | ND | ND | 0'07 | 0'12 | 170'78 |
| 13 | 1'59 | ND | 0'69 | 2'19 | 1'38 | ND | ND | 0'84 | 0'90 | 107'20 |
| 14 | 1'42 | ND | 0'50 | 0'50 | 0'50 | ND | ND | 0'42 | 0'51 | 121'78 |
| 15 | 0'62 | ND | ND | 0'57 | - | ND | ND | 0'20 | 0'31 | 155'12 |
| 16 | 1'33 | ND | 0'75 | 0'50 | 0'50 | ND | ND | 0'44 | 0'50 | 112'73 |
| 17 | 1'56 | ND | 0'82 | 0'75 | 0'75 | ND | ND | 0'55 | 0'59 | 106'23 |
| 18 | 1'25 | ND | 0'75 | 0'50 | 0'57 | ND | ND | 0'44 | 0'48 | 108'30 |
| 19 | 1'69 | 1'08 | 1'50 | 0'88 | 1'13 | 1'13 | ND | 1'06 | 0'54 | 51'12 |
| 20 | 2'69 | 1'00 | 1'13 | 1'32 | 1'19 | 1'19 | ND | 1'22 | 0'79 | 64'67 |
| 21 | 3'50 | 1'17 | 1'63 | 1'63 | 1'57 | 1'50 | ND | 1'57 | 1'03 | 65'53 |
| V.M. | 0'78 | 0'16 | 0'42 | 0'56 | 0'49 | 0'18 | ND | | | |
| D.E. | 1'02 | 0'38 | 0'51 | 0'53 | 0'46 | 0'45 | 0'00 | | | |
| C.V% | 130'30 | 245'54 | 123'82 | 95'10 | 93'02 | 247'25 | 0'00 | | | |

TABLA LIV: COBRE DISUELTO ($\mu\text{g/L}$)

| Pto | J-91 | S-91 | N-91 | E-92 | M-92 | MY-92 | J-92 | V.M. | D.E. | C.V. % |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|--------|
| 1 | 0'07 | 0'52 | 0'89 | 1'32 | 1'69 | 1'63 | 0'38 | 0'93 | 0'64 | 68'56 |
| 2 | - | 0'40 | 1'09 | 1'38 | 2'07 | 1'78 | 0'94 | 1'28 | 0'60 | 47'13 |
| 3 | 0'15 | 0'25 | 0'53 | 1'35 | 1'50 | 1'66 | 0'88 | 0'90 | 0'61 | 68'01 |
| 4 | 0'11 | 1'13 | 1'00 | 1'25 | 1'44 | 1'60 | 1'38 | 1'13 | 0'49 | 43'52 |
| 5 | 0'32 | 0'71 | 1'19 | 1'35 | 1'76 | 1'00 | 1'44 | 1'11 | 0'48 | 43'39 |
| 6 | 0'23 | 0'75 | 0'56 | 2'25 | 1'69 | 1'79 | 1'25 | 1'22 | 0'74 | 60'41 |
| 7 | 0'02 | 0'42 | 1'00 | 1'50 | 1'38 | 1'57 | 1'01 | 0'99 | 0'58 | 58'79 |
| 8 | 0'08 | 0'71 | 0'56 | 1'38 | 1'19 | 1'63 | 0'82 | 0'91 | 0'53 | 58'10 |
| 9 | 1'63 | 1'51 | 0'56 | 1'69 | 1'38 | 2'19 | 1'19 | 1'45 | 0'50 | 34'55 |
| 10 | 0'82 | 1'71 | 0'75 | 1'82 | 1'69 | 2'07 | 1'50 | 1'48 | 0'51 | 34'12 |
| 11 | 1'80 | 2'10 | 0'86 | 1'50 | 1'50 | 1'57 | 1'44 | 1'54 | 0'38 | 24'57 |
| 12 | 0'56 | 1'38 | 1'02 | 1'63 | 1'57 | 1'88 | 1'50 | 1'36 | 0'44 | 32'30 |
| 13 | 0'61 | 1'02 | 1'22 | 2'38 | 2'25 | 2'60 | 1'00 | 1'58 | 0'80 | 50'61 |
| 14 | 0'68 | 1'12 | 1'39 | 1'88 | 1'57 | 1'75 | 1'38 | 1'40 | 0'40 | 28'94 |
| 15 | 0'69 | 0'87 | 1'49 | 1'69 | - | 1'88 | 1'44 | 1'34 | 0'47 | 34'76 |
| 16 | 0'51 | 1'12 | 1'30 | 1'69 | 2'26 | 1'94 | 2'32 | 1'59 | 0'66 | 41'25 |
| 17 | 0'78 | 0'78 | 1'49 | 1'82 | 1'63 | 1'63 | 2'32 | 1'49 | 0'56 | 37'15 |
| 18 | 0'63 | 0'63 | 1'32 | 1'50 | 1'88 | 2'44 | 1'82 | 1'46 | 0'67 | 45'65 |
| 19 | 0'65 | 0'85 | 1'26 | 2'25 | 2'38 | 2'57 | 1'69 | 1'66 | 0'77 | 46'10 |
| 20 | 1'20 | 0'81 | 1'34 | 2'38 | 2'13 | 2'88 | 2'07 | 1'83 | 0'73 | 40'09 |
| 21 | 1'45 | 0'69 | 1'23 | 2'75 | 2'22 | 2'75 | 2'07 | 1'88 | 0'78 | 41'71 |
| V.M. | 0'65 | 0'93 | 1'05 | 1'75 | 1'76 | 1'94 | 1'42 | | | |
| D.E. | 0'51 | 0'44 | 0'31 | 0'41 | 0'34 | 0'46 | 0'49 | | | |
| C.V% | 78'42 | 47'82 | 29'37 | 23'53 | 19'23 | 23'64 | 34'70 | | | |

TABLA LV: HIERRO DISUELTO ($\mu\text{g/L}$)

| Pto | J-91 | S-91 | N-91 | E-92 | M-92 | MY-92 | J-92 | V.M. | D.E. | C.V. % |
|------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
| 1 | 13'88 | 27'38 | 15'88 | 18'13 | 16'88 | 23'44 | 21'63 | 19'60 | 4'75 | 24'24 |
| 2 | - | 22'13 | 19'44 | 11'88 | 15'63 | 22'01 | 17'32 | 18'07 | 3'97 | 21'96 |
| 3 | 23'38 | 48'63 | 31'75 | 15'63 | 15'63 | 23'32 | 19'88 | 25'46 | 11'62 | 45'63 |
| 4 | 26'00 | 40'07 | 33'26 | 15'63 | 19'38 | 25'13 | 22'50 | 26'00 | 8'32 | 32'00 |
| 5 | 17'75 | 39'01 | 30'63 | 16'25 | 24'38 | 22'50 | 27'57 | 25'44 | 7'84 | 30'82 |
| 6 | 42'69 | 106'00 | 54'38 | 36'25 | 44'38 | 30'88 | 41'82 | 50'91 | 25'35 | 49'79 |
| 7 | 19'75 | 35'32 | 103'07 | 36'88 | 40'00 | 34'13 | 25'75 | 42'13 | 27'77 | 65'91 |
| 8 | 34'29 | 31'75 | 34'07 | 23'75 | 45'00 | 46'88 | 30'94 | 35'24 | 8'12 | 23'05 |
| 9 | 62'62 | 165'63 | 57'13 | 51'25 | 66'25 | 53'32 | 49'32 | 72'22 | 41'64 | 57'66 |
| 10 | 28'25 | 113'69 | 702'50 | 81'88 | 115'63 | 136'25 | 61'75 | 177'14 | 234'54 | 132'41 |
| 11 | 20'19 | 160'00 | 54'25 | 21'25 | 23'75 | 28'57 | 34'82 | 48'98 | 50'34 | 102'79 |
| 12 | 28'33 | 146'88 | 50'38 | 43'13 | 18'13 | 34'69 | 49'63 | 53'02 | 42'99 | 81'08 |
| 13 | 13'58 | 101'69 | 19'13 | 26'25 | 33'75 | 58'44 | 17'88 | 38'67 | 31'58 | 81'66 |
| 14 | 22'17 | 75'75 | 31'38 | 63'13 | 63'13 | 65'13 | 36'38 | 51'01 | 20'56 | 40'31 |
| 15 | 24'84 | 78'57 | 33'25 | 50'63 | - | 68'94 | 36'19 | 48'74 | 21'31 | 43'72 |
| 16 | 28'29 | 68'07 | 45'51 | 53'75 | 33'75 | 45'63 | 34'63 | 44'23 | 13'65 | 30'87 |
| 17 | 23'83 | 64'07 | 47'32 | 43'75 | 25'00 | 76'57 | 29'44 | 44'28 | 20'22 | 45'67 |
| 18 | 29'08 | 58'50 | 33'63 | 34'38 | 25'63 | 32'50 | 31'00 | 34'96 | 10'80 | 30'89 |
| 19 | 46'62 | 55'19 | 22'57 | 30'00 | 30'00 | 25'88 | 26'94 | 33'89 | 12'16 | 35'87 |
| 20 | 69'21 | 56'88 | 31'25 | 28'75 | 35'63 | 36'38 | 32'44 | 41'51 | 15'36 | 37'00 |
| 21 | 58'81 | 49'44 | 29'69 | 26'25 | 32'50 | 31'94 | 28'88 | 36'79 | 12'32 | 33'49 |
| V.M. | 31'68 | 73'56 | 70'50 | 34'71 | 36'22 | 43'93 | 32'22 | | | |
| D.E. | 15'66 | 42'13 | 142'52 | 17'52 | 22'94 | 26'15 | 10'92 | | | |
| C.V% | 49'45 | 57'28 | 202'17 | 50'50 | 63'32 | 59'52 | 33'90 | | | |

TABLA LVI: MANGANESO DISUELTO ($\mu\text{g/L}$)

| Pto | J-91 | S-91 | N-91 | E-92 | M-92 | MY-92 | J-92 | V.M. | D.E. | C.V. % |
|------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|
| 1 | 2'00 | 3'88 | 2'07 | 3'07 | 3'63 | 3'57 | 3'82 | 3'15 | 0'81 | 25'55 |
| 2 | - | 1'75 | 1'88 | 2'94 | 2'82 | 1'50 | 1'75 | 2'11 | 0'61 | 29'09 |
| 3 | 2'38 | 7'50 | 2'44 | 2'41 | 1'76 | 1'94 | 1'57 | 2'86 | 2'08 | 72'66 |
| 4 | 3'19 | 6'19 | 3'57 | 2'25 | 2'69 | 2'82 | 2'26 | 3'28 | 1'37 | 41'68 |
| 5 | 2'88 | 6'07 | 3'00 | 2'50 | 2'75 | 1'76 | 2'63 | 3'08 | 1'38 | 44'65 |
| 6 | 6'25 | 11'38 | 6'88 | 8'75 | 8'19 | 4'44 | 6'38 | 7'47 | 2'22 | 29'77 |
| 7 | 1'63 | 2'00 | 160'32 | 3'44 | 1'57 | 0'88 | 0'82 | 24'38 | 59'95 | 245'90 |
| 8 | 4'38 | 2'57 | 6'13 | 5'38 | 3'32 | 4'38 | 5'51 | 4'52 | 1'27 | 27'95 |
| 9 | 9'19 | 13'88 | 10'19 | 7'19 | 7'00 | 6'25 | 6'32 | 8'57 | 2'77 | 32'30 |
| 10 | 3'82 | 35'13 | 270'00 | 59'76 | 44'16 | 138'75 | 22'57 | 82'03 | 93'39 | 113'85 |
| 11 | 11'38 | 256'50 | 188'13 | 58'94 | 3'25 | 3'44 | 71'01 | 84'66 | 99'73 | 117'80 |
| 12 | 22'69 | 108'75 | 17'63 | 25'82 | 5'69 | 13'94 | 22'57 | 31'01 | 34'93 | 112'64 |
| 13 | 4'63 | 8'57 | 8'07 | 14'38 | 20'00 | 7'25 | 5'00 | 9'70 | 5'56 | 57'36 |
| 14 | 2'69 | 2'13 | 1'50 | 2'26 | 3'88 | 2'00 | 1'57 | 2'29 | 0'81 | 35'39 |
| 15 | 2'63 | 3'75 | 1'75 | 3'32 | - | 2'75 | 2'75 | 2'83 | 0'68 | 24'04 |
| 16 | 4'57 | 7'63 | 9'44 | 5'69 | 4'32 | 8'13 | 10'19 | 7'14 | 2'33 | 32'59 |
| 17 | 17'82 | 7'75 | 11'19 | 17'57 | 12'69 | 11'82 | 9'07 | 12'56 | 3'88 | 30'93 |
| 18 | 8'57 | 6'38 | 6'63 | 4'13 | 8'82 | 7'32 | 7'69 | 7'08 | 1'59 | 22'40 |
| 19 | 11'26 | 5'94 | 6'63 | 3'38 | 3'82 | 4'88 | 4'00 | 5'70 | 2'72 | 47'67 |
| 20 | 5'50 | 3'57 | 3'19 | 4'44 | 5'50 | 6'75 | 4'88 | 4'83 | 1'23 | 25'36 |
| 21 | 9'63 | 7'19 | 6'38 | 6'44 | 8'60 | 8'76 | 5'51 | 7'50 | 1'52 | 20'19 |
| V.M. | 6'86 | 24'22 | 34'62 | 11'62 | 7'72 | 11'59 | 9'42 | | | |
| D.E. | 5'43 | 56'64 | 72'30 | 16'52 | 9'38 | 28'63 | 14'95 | | | |
| C.V% | 79'24 | 233'91 | 208'85 | 142'17 | 121'47 | 247'11 | 158'62 | | | |

TABLA LVII: NIQUEL DISUELTO ($\mu\text{g/L}$)

| Pto | J-91 | S-91 | N-91 | E-92 | M-92 | MY-92 | J-92 | V.M. | D.E. | C.V. % |
|------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|------|------|--------|
| 1 | 0'50 | 1'00 | 0'94 | ND | ND | 0'88 | ND | 0'47 | 0'47 | 99'39 |
| 2 | - | 0'87 | 0'88 | ND | ND | 0'75 | ND | 0'42 | 0'46 | 110'09 |
| 3 | 0'88 | 0'87 | 0'75 | ND | ND | 1'07 | 0'79 | 0'62 | 0'44 | 70'20 |
| 4 | 1'00 | 0'81 | 1'13 | ND | ND | 0'88 | ND | 0'55 | 0'52 | 95'30 |
| 5 | 0'88 | 0'94 | 1'07 | ND | ND | ND | ND | 0'41 | 0'52 | 125'46 |
| 6 | 1'56 | 1'31 | 1'38 | ND | ND | ND | 1'69 | 0'85 | 0'80 | 94'64 |
| 7 | 1'13 | 0'56 | 2'53 | ND | ND | 0'69 | ND | 0'70 | 0'92 | 130'45 |
| 8 | 1'09 | ND | 0'94 | ND | ND | 0'94 | ND | 0'42 | 0'53 | 125'28 |
| 9 | 1'67 | 1'13 | 1'19 | ND | ND | 1'44 | ND | 0'78 | 0'75 | 96'23 |
| 10 | 1'83 | 0'94 | 1'82 | ND | ND | 1'63 | 1'44 | 1'09 | 0'81 | 73'61 |
| 11 | 1'21 | 1'87 | 1'88 | ND | ND | 1'00 | 1'00 | 0'99 | 0'77 | 77'64 |
| 12 | 1'98 | 1'19 | 2'32 | 3'75 | 4'38 | 2'57 | 3'19 | 2'77 | 1'09 | 39'27 |
| 13 | 3'25 | 1'19 | 3'88 | 6'25 | 9'38 | 4'72 | 3'82 | 4'64 | 2'59 | 55'73 |
| 14 | 2'69 | 1'44 | 2'63 | 3'75 | 4'38 | 2'41 | 0'21 | 2'50 | 1'39 | 55'41 |
| 15 | 2'25 | 1'50 | 2'51 | 3'75 | - | 2'69 | 2'48 | 2'53 | 0'73 | 28'81 |
| 16 | 2'79 | 1'38 | 3'19 | ND | 5'00 | 3'07 | 2'78 | 2'60 | 1'56 | 60'06 |
| 17 | 3'00 | 2'00 | 2'94 | ND | 5'63 | 2'97 | 3'26 | 2'83 | 1'67 | 59'13 |
| 18 | 2'50 | 1'79 | 2'57 | ND | ND | 2'88 | 2'75 | 1'78 | 1'27 | 71'00 |
| 19 | 3'25 | 2'25 | 4'82 | 5'00 | 7'50 | 4'38 | 3'32 | 4'36 | 1'70 | 38'89 |
| 20 | 4'47 | 2'13 | 5'13 | 5'63 | 6'88 | 5'00 | 3'69 | 4'70 | 1'50 | 31'97 |
| 21 | 4'81 | 3'19 | 5'69 | 6'88 | 7'50 | 5'19 | 4'50 | 5'39 | 1'46 | 27'05 |
| V.M. | 2'14 | 1'35 | 2'39 | 1'67 | 2'53 | 2'15 | 1'66 | | | |
| D.E. | 1'17 | 0'67 | 1'43 | 2'46 | 3'28 | 1'59 | 1'55 | | | |
| C.V% | 54'83 | 49'75 | 59'97 | 147'46 | 129'35 | 73'75 | 93'03 | | | |

TABLA LVIII: PLOMO DISUELTO ($\mu\text{g/L}$)

| Pto | J-91 | S-91 | N-91 | E-92 | M-92 | MY-92 | J-92 | V.M. | D.E. | C.V. % |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|--------|
| 1 | 1'26 | 0'88 | 1'38 | 2'38 | 3'44 | 3'38 | 4'63 | 2'48 | 1'39 | 56'15 |
| 2 | - | 2'07 | 4'25 | 3'82 | 8'50 | 3'88 | 3'26 | 4'30 | 2'20 | 51'10 |
| 3 | 3'50 | 2'00 | 2'07 | 2'19 | 5'19 | 5'01 | 5'44 | 3'63 | 1'57 | 43'28 |
| 4 | 1'63 | 2'07 | 2'82 | 3'69 | 4'07 | 4'38 | 6'94 | 3'66 | 1'77 | 48'40 |
| 5 | 1'50 | 1'57 | 1'60 | 2'94 | 4'00 | 3'50 | 3'82 | 2'70 | 1'12 | 41'53 |
| 6 | 2'44 | 14'13 | 3'13 | 2'69 | 3'88 | 2'51 | 4'57 | 4'76 | 4'20 | 88'22 |
| 7 | 1'19 | 1'44 | 2'82 | 1'63 | 2'13 | 3'00 | 3'94 | 2'31 | 0'99 | 42'98 |
| 8 | 2'07 | 1'51 | 1'63 | 1'82 | 1'82 | 3'50 | 3'23 | 2'23 | 0'80 | 36'00 |
| 9 | 2'00 | 2'25 | 4'25 | 1'57 | 2'63 | 3'38 | 4'25 | 2'90 | 1'08 | 37'06 |
| 10 | 1'13 | 4'88 | 2'00 | 2'44 | 2'82 | 2'44 | 4'94 | 2'95 | 1'44 | 48'81 |
| 11 | 2'00 | 1'91 | 2'38 | 3'38 | 2'50 | 4'44 | 3'75 | 2'91 | 0'96 | 33'05 |
| 12 | 1'94 | 2'47 | 2'50 | 2'57 | 3'19 | 4'63 | 4'63 | 3'13 | 1'09 | 34'64 |
| 13 | 5'63 | 2'60 | 6'50 | 16'82 | 12'00 | 14'00 | 10'69 | 9'75 | 5'04 | 51'74 |
| 14 | 3'63 | 2'32 | 3'38 | 5'38 | 5'51 | 7'57 | 6'00 | 4'83 | 1'80 | 37'33 |
| 15 | 2'76 | 3'13 | 3'07 | 6'44 | - | 7'69 | 5'50 | 4'77 | 2'07 | 43'49 |
| 16 | 4'76 | 2'88 | 4'13 | 5'63 | 5'26 | 7'69 | 9'00 | 5'62 | 2'09 | 37'25 |
| 17 | 5'38 | 2'63 | 4'63 | 6'44 | 5'88 | 10'13 | 8'69 | 6'25 | 2'51 | 40'06 |
| 18 | 6'07 | 2'75 | 4'00 | 5'26 | 5'25 | 11'32 | 6'75 | 5'91 | 2'72 | 46'04 |
| 19 | 6'51 | 5'35 | 8'25 | 9'10 | 10'88 | 11'75 | 8'88 | 8'67 | 2'25 | 25'98 |
| 20 | 9'69 | 5'50 | 8'00 | 14'44 | 9'91 | 14'88 | 13'38 | 10'83 | 3'52 | 32'54 |
| 21 | 12'25 | 7'38 | 10'88 | 15'07 | 11'94 | 16'30 | 12'88 | 12'39 | 2'90 | 23'38 |
| V.M. | 3'87 | 3'42 | 3'98 | 5'51 | 5'54 | 6'92 | 6'44 | | | |
| D.E. | 2'93 | 2'86 | 2'43 | 4'48 | 3'22 | 4'31 | 2'97 | | | |
| C.V% | 75'76 | 83'69 | 60'94 | 81'38 | 58'11 | 62'26 | 46'18 | | | |

TABLA LIX: CINC DISUELTO ($\mu\text{g/L}$)

| Pto | J-91 | S-91 | N-91 | E-92 | M-92 | MY-92 | J-92 | V.M. | D.E. | C.V. % |
|------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 1 | 8'04 | 4'38 | 5'00 | 9'50 | 7'38 | 8'44 | 4'75 | 6'78 | 2'05 | 30'18 |
| 2 | - | 86'38 | 54'19 | 45'13 | 57'86 | 26'69 | 30'25 | 50'08 | 21'73 | 43'38 |
| 3 | 20'19 | 29'38 | 19'19 | 21'32 | 26'32 | 20'13 | 18'07 | 22'09 | 4'16 | 18'82 |
| 4 | 14'33 | 14'57 | 17'88 | 20'50 | 20'69 | 17'01 | 15'51 | 17'21 | 2'63 | 15'29 |
| 5 | 9'38 | 7'63 | 8'32 | 22'07 | 10'32 | 11'82 | 12'69 | 11'75 | 4'90 | 41'67 |
| 6 | 13'92 | 8'00 | 13'13 | 18'75 | 16'16 | 14'44 | 12'63 | 13'86 | 3'32 | 23'91 |
| 7 | 6'43 | 4'00 | 13'26 | 8'88 | 6'88 | 10'47 | 6'44 | 8'05 | 3'07 | 38'17 |
| 8 | 6'23 | 3'69 | 5'32 | 9'63 | 5'63 | 6'00 | 5'13 | 5'95 | 1'82 | 30'63 |
| 9 | 16'19 | 6'82 | 10'57 | 13'57 | 6'38 | 13'25 | 8'63 | 10'77 | 3'72 | 34'50 |
| 10 | 6'50 | 15'69 | 13'69 | 15'13 | 17'07 | 14'76 | 9'69 | 13'22 | 3'76 | 28'44 |
| 11 | 8'43 | 7'85 | 7'51 | 7'50 | 12'88 | 10'38 | 8'75 | 9'04 | 1'96 | 21'71 |
| 12 | 7'50 | 12'01 | 5'19 | 6'88 | 5'47 | 9'00 | 9'58 | 7'95 | 2'43 | 30'55 |
| 13 | 7'69 | 6'50 | 5'25 | 8'63 | 7'35 | 17'16 | 9'07 | 8'81 | 3'90 | 4'27 |
| 14 | 10'13 | 6'63 | 6'26 | 8'50 | 7'13 | 10'38 | 10'51 | 8'51 | 1'85 | 21'80 |
| 15 | 7'87 | 9'88 | 6'19 | 11'07 | - | 9'63 | 7'19 | 8'64 | 1'85 | 21'42 |
| 16 | 9'13 | 3'76 | 5'26 | 7'63 | 5'00 | 7'94 | 10'00 | 6'96 | 2'32 | 33'35 |
| 17 | 4'69 | 4'82 | 8'19 | 9'53 | 6'88 | 7'69 | 7'94 | 7'11 | 1'79 | 25'18 |
| 18 | 4'62 | 4'88 | 5'57 | 6'25 | 2'25 | 8'88 | 6'44 | 5'56 | 2'02 | 36'43 |
| 19 | 5'00 | 5'51 | 5'63 | 7'51 | 6'72 | 7'19 | 5'63 | 6'17 | 0'96 | 15'55 |
| 20 | 7'75 | 4'19 | 5'44 | 7'32 | 7'13 | 8'32 | 7'38 | 6'79 | 1'45 | 21'33 |
| 21 | 4'81 | 5'94 | 5'26 | 9'44 | 7'63 | 8'07 | 6'19 | 6'76 | 1'67 | 24'67 |
| V.M. | 8'74 | 12'02 | 10'78 | 13'08 | 12'16 | 11'79 | 10'12 | | | |
| D.E. | 4'07 | 17'59 | 10'60 | 8'70 | 12'00 | 4'96 | 5'58 | | | |
| C.V% | 46'58 | 146'30 | 98'35 | 66'53 | 98'69 | 42'02 | 55'14 | | | |

TABLA LX: NIVELES MEDIOS ANUALES - Parámetros físico/químicos

| Pto | T _{amb} (°C) | T _{agua} (°C) | pH | Conduct 20 °C (μS/cm) | R.S. 180 °C (mg/L) | Sól. dtos (mg/L) | O ₂ dto. (%O ₂ sat) | CO ₂ libre (mg/L) |
|-----|--------------------------|---------------------------|------|-----------------------------|--------------------------|------------------------|--|------------------------------------|
| 1 | 14'16 | 8'43 | 6'99 | 24'15 | 36'20 | 22'70 | 96'85 | 1'14 |
| 2 | 14'37 | 8'19 | 7'21 | 24'10 | 34'53 | 22'98 | 89'79 | 1'55 |
| 3 | 14'87 | 9'49 | 7'24 | 25'04 | 41'94 | 23'94 | 93'79 | 1'28 |
| 4 | 13'59 | 9'94 | 7'27 | 24'38 | 35'67 | 24'02 | 93'19 | 1'28 |
| 5 | 14'44 | 8'59 | 7'14 | 18'33 | 28'06 | 16'56 | 103'92 | 1'48 |
| 6 | 11'14 | 9'06 | 7'27 | 27'61 | 35'98 | 24'47 | 92'59 | 1'37 |
| 7 | 11'20 | 7'19 | 7'00 | 21'48 | 31'69 | 19'63 | 86'41 | 1'32 |
| 8 | 11'29 | 9'00 | 7'12 | 21'88 | 31'78 | 21'27 | 89'66 | 1'63 |
| 9 | 10'37 | 9'20 | 7'14 | 28'32 | 39'75 | 26'03 | 93'38 | 1'21 |
| 10 | 12'54 | 11'07 | 7'21 | 42'92 | 47'47 | 33'85 | 97'63 | 3'71 |
| 11 | 13'81 | 8'07 | 7'23 | 47'54 | 48'79 | 37'02 | 101'27 | 1'51 |
| 12 | 15'43 | 9'80 | 7'41 | 57'18 | 55'37 | 42'80 | 96'89 | 1'27 |
| 13 | 16'81 | 13'03 | 7'70 | 225'71 | 207'13 | 194'35 | 111'67 | 1'17 |
| 14 | 16'16 | 8'91 | 7'41 | 100'59 | 99'44 | 89'45 | 76'37 | 1'94 |
| 15 | 15'32 | 9'93 | 7'55 | 104'21 | 102'09 | 91'54 | 86'89 | 1'76 |
| 16 | 14'47 | 11'01 | 7'67 | 132'90 | 124'78 | 112'46 | 98'66 | 1'21 |
| 17 | 16'71 | 11'17 | 7'66 | 132'48 | 123'90 | 113'57 | 105'57 | 1'04 |
| 18 | 17'97 | 11'34 | 7'76 | 127'78 | 121'16 | 108'60 | 111'96 | 1'14 |
| 19 | 19'80 | 13'29 | 7'66 | 207'50 | 184'91 | 174'36 | 96'72 | 3'91 |
| 20 | 17'20 | 12'76 | 8'14 | 246'80 | 223'69 | 216'61 | 113'04 | 0'60 |
| 21 | 16'10 | 12'00 | 8'01 | 301'24 | 266'78 | 259'35 | 121'73 | 1'62 |

TABLA LXI: NIVELES MEDIOS ANUALES - Parámetros de contaminación

| Pto | Oxid. KMnO_4 (mg O_2 /L) | NO_3^- (mg/L) | NO_2^- (mg/L) | NH_3 (mg/L) |
|-----|---|---------------------------|---------------------------|-------------------------|
| 1 | 2'08 | 2'50 | 0'03 | 0'04 |
| 2 | 2'47 | 2'14 | 0'02 | 0'01 |
| 3 | 2'30 | 2'50 | 0'03 | 0'01 |
| 4 | 2'84 | 1'79 | 0'03 | 0'01 |
| 5 | 2'88 | 2'50 | 0'03 | 0'01 |
| 6 | 2'73 | 1'43 | 0'03 | 0'03 |
| 7 | 2'31 | 3'93 | 0'05 | 0'09 |
| 8 | 2'23 | 2'14 | 0'04 | 0'07 |
| 9 | 3'13 | 1'43 | 0'04 | ND |
| 10 | 4'06 | 3'93 | 0'03 | 0'11 |
| 11 | 3'50 | 1'43 | 0'03 | 0'04 |
| 12 | 3'58 | 3'21 | 0'04 | 0'04 |
| 13 | 2'55 | 4'64 | 0'04 | 0'11 |
| 14 | 2'28 | 1'43 | 0'03 | 0'07 |
| 15 | 2'24 | 0'83 | 0'03 | 0'08 |
| 16 | 2'85 | 2'14 | 0'04 | 0'07 |
| 17 | 3'08 | 2'50 | 0'04 | 0'11 |
| 18 | 2'80 | 3'93 | 0'05 | 0'11 |
| 19 | 2'76 | 3'57 | 0'03 | 0'04 |
| 20 | 3'06 | 4'29 | 0'05 | 0'05 |
| 21 | 3'00 | 7'14 | 0'04 | 0'14 |

TABLA LXII: NIVELES MEDIOS ANUALES - Metales pesados totales

| Pto | Cd ($\mu\text{g/L}$) | Co ($\mu\text{g/L}$) | Cr ($\mu\text{g/L}$) | Cu ($\mu\text{g/L}$) | Fe ($\mu\text{g/L}$) | Mn ($\mu\text{g/L}$) | Ni ($\mu\text{g/L}$) | Pb ($\mu\text{g/L}$) | Zn ($\mu\text{g/L}$) |
|-----|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 1 | 0'40 | 0'29 | 0'34 | 2'14 | 63'61 | 8'06 | 1'66 | 3'76 | 9'31 |
| 2 | 0'56 | 0'26 | 0'23 | 2'11 | 49'36 | 4'75 | 2'06 | 12'97 | 55'54 |
| 3 | 0'53 | 0'40 | 0'28 | 2'19 | 54'49 | 7'34 | 1'55 | 6'39 | 28'23 |
| 4 | 0'43 | 0'34 | 0'31 | 2'18 | 62'28 | 7'03 | 1'50 | 5'86 | 20'03 |
| 5 | 0'49 | 0'38 | 0'23 | 2'26 | 56'80 | 8'21 | 1'66 | 5'53 | 32'42 |
| 6 | 0'49 | 0'41 | 0'28 | 2'36 | 107'32 | 11'33 | 2'53 | 6'66 | 16'99 |
| 7 | 0'48 | 0'33 | 0'25 | 1'71 | 65'98 | 28'32 | 1'37 | 3'28 | 11'41 |
| 8 | 0'45 | 0'66 | 0'24 | 1'72 | 67'07 | 7'69 | 1'62 | 3'21 | 8'68 |
| 9 | 0'41 | 0'44 | 0'23 | 2'61 | 153'72 | 17'03 | 2'17 | 4'45 | 42'20 |
| 10 | 0'48 | 0'67 | 0'35 | 2'80 | 403'32 | 111'50 | 2'39 | 4'16 | 26'54 |
| 11 | 0'51 | 0'59 | 0'35 | 2'45 | 121'11 | 164'20 | 2'97 | 3'54 | 11'63 |
| 12 | 0'62 | 0'85 | 0'31 | 2'16 | 138'22 | 107'97 | 3'42 | 4'04 | 12'78 |
| 13 | 1'90 | 4'60 | 1'60 | 3'10 | 86'62 | 17'79 | 6'09 | 12'17 | 12'24 |
| 14 | 0'77 | 1'96 | 0'63 | 1'94 | 82'39 | 8'39 | 4'24 | 6'40 | 12'56 |
| 15 | 0'99 | 2'04 | 0'52 | 2'46 | 92'89 | 10'72 | 3'03 | 6'48 | 10'60 |
| 16 | 1'10 | 2'56 | 0'86 | 2'50 | 112'57 | 13'40 | 3'95 | 6'97 | 12'01 |
| 17 | 1'10 | 2'58 | 0'82 | 2'21 | 87'63 | 21'05 | 3'88 | 8'11 | 9'45 |
| 18 | 1'07 | 2'34 | 0'74 | 2'45 | 88'09 | 20'55 | 3'18 | 7'04 | 8'01 |
| 19 | 1'49 | 3'81 | 1'23 | 2'19 | 85'34 | 17'81 | 5'07 | 9'60 | 9'88 |
| 20 | 1'82 | 4'19 | 1'66 | 2'42 | 141'50 | 8'39 | 6'18 | 12'58 | 10'15 |
| 21 | 1'89 | 5'17 | 1'80 | 2'66 | 95'79 | 12'47 | 6'59 | 14'78 | 11'09 |

TABLA LXIII: NIVELES MEDIOS ANUALES - Metales pesados disueltos

| Pto | Cd (µg/L) | Co (µg/L) | Cr (µg/L) | Cu (µg/L) | Fe (µg/L) | Mn (µg/L) | Ni (µg/L) | Pb (µg/L) | Zn (µg/L) |
|-----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | 0'15 | 0'26 | 0'04 | 0'93 | 19'60 | 3'15 | 0'47 | 2'48 | 6'78 |
| 2 | 0'40 | 0'20 | 0'11 | 1'28 | 18'07 | 2'11 | 0'42 | 4'30 | 50'08 |
| 3 | 0'32 | 0'31 | 0'07 | 0'90 | 25'46 | 2'86 | 0'62 | 3'63 | 22'09 |
| 4 | 0'23 | 0'27 | 0'14 | 1'13 | 26'00 | 3'28 | 0'55 | 3'66 | 17'21 |
| 5 | 0'21 | 0'21 | 0'04 | 1'11 | 25'44 | 3'08 | 0'41 | 2'70 | 11'75 |
| 6 | 0'24 | 0'33 | 0'09 | 1'22 | 50'91 | 7'47 | 0'85 | 4'76 | 13'86 |
| 7 | 0'15 | 0'24 | 0'12 | 0'99 | 42'13 | 24'38 | 0'70 | 2'31 | 8'05 |
| 8 | 0'26 | 0'27 | 0'04 | 0'91 | 35'24 | 4'52 | 0'42 | 2'23 | 5'95 |
| 9 | 0'23 | 0'32 | 0'07 | 1'45 | 72'22 | 8'57 | 0'78 | 2'90 | 10'77 |
| 10 | 0'26 | 0'46 | 0'07 | 1'48 | 177'14 | 82'03 | 1'09 | 2'95 | 13'22 |
| 11 | 0'35 | 0'39 | 0'04 | 1'54 | 48'98 | 84'66 | 0'99 | 2'91 | 9'04 |
| 12 | 0'40 | 0'42 | 0'07 | 1'36 | 53'02 | 31'01 | 2'77 | 3'13 | 7'95 |
| 13 | 1'32 | 4'05 | 0'84 | 1'58 | 38'67 | 9'70 | 4'64 | 9'75 | 8'81 |
| 14 | 0'63 | 1'23 | 0'42 | 1'40 | 51'01 | 2'29 | 2'50 | 4'83 | 8'51 |
| 15 | 0'77 | 1'66 | 0'20 | 1'34 | 48'74 | 2'83 | 2'53 | 4'77 | 8'64 |
| 16 | 0'86 | 1'31 | 0'44 | 1'59 | 44'23 | 7'14 | 2'60 | 5'62 | 6'96 |
| 17 | 0'81 | 1'15 | 0'55 | 1'49 | 44'28 | 12'56 | 2'83 | 6'25 | 7'11 |
| 18 | 0'82 | 1'54 | 0'44 | 1'46 | 34'96 | 7'08 | 1'78 | 5'91 | 5'56 |
| 19 | 1'11 | 3'26 | 1'06 | 1'66 | 33'89 | 5'70 | 4'36 | 8'67 | 6'17 |
| 20 | 1'44 | 3'80 | 1'22 | 1'83 | 41'51 | 4'83 | 4'70 | 10'83 | 6'79 |
| 21 | 1'64 | 4'69 | 1'57 | 1'88 | 36'79 | 7'50 | 5'39 | 12'39 | 6'76 |

TABLA LXIV: NIVELES MEDIOS POR MUESTREOS - Parámetros físico/químicos

| Pto | T _{amb} (°C) | T _{agua} (°C) | pH | Conduct 20 °C (μS/cm) | R.S. 180 °C (mg/L) | Sól. dtos (mg/L) | O ₂ dto. (%O ₂ sat) | CO ₂ libre (mg/L) |
|-------|--------------------------|---------------------------|------|-----------------------------|--------------------------|------------------------|--|------------------------------------|
| J-91 | 19'98 | 13'12 | 7'50 | 108'57 | 100'54 | 91'37 | 98'43 | 0'97 |
| S-91 | 25'32 | 16'16 | 7'03 | 66'91 | 73'37 | 61'57 | 104'34 | 2'39 |
| N-91 | 8'01 | 7'79 | 6'75 | 96'14 | 87'92 | 77'20 | 85'84 | 4'26 |
| E-92 | 4'24 | 2'98 | 8'13 | 88'91 | 90'30 | 75'63 | 101'42 | 0'55 |
| M-92 | 13'22 | 6'68 | 7'75 | 85'56 | 87'47 | 73'17 | 100'59 | 1'07 |
| MY-92 | 19'87 | 12'88 | 7'31 | 106'05 | 103'18 | 95'42 | 98'01 | 1'14 |
| J-92 | 11'85 | 10'74 | 7'45 | 97'90 | 96'91 | 86'55 | 97'71 | 0'78 |

TABLA LXV: NIVELES MEDIOS POR MUESTREOS - Parámetros de contaminación

| Pto | Oxid. KMnO ₄ (mg O ₂ /L) | NO ₃ ⁻ (mg/L) | NO ₂ ⁻ (mg/L) | NH ₃ (mg/L) |
|-------|---|--|--|---------------------------|
| J-91 | 3'05 | 1'43 | 0'03 | 0'13 |
| S-91 | 2'53 | 1'19 | 0'03 | 0'02 |
| N-91 | 2'83 | 0'95 | 0'03 | ND |
| E-92 | 2'27 | 1'43 | 0'04 | 0'04 |
| M-92 | 3'00 | 1'38 | - | 0'06 |
| MY-92 | 3'65 | 5'60 | 0'03 | 0'01 |
| J-92 | 2'31 | 7'86 | 0'05 | 0'15 |

TABLA LXVI: CONCENTRACIONES MEDIAS POR MUESTREOS - Metales pesados totales

| Pto | Cd (µg/L) | Co (µg/L) | Cr (µg/L) | Cu (µg/L) | Fe (µg/L) | Mn (µg/L) | Ni (µg/L) | Pb (µg/L) | Zn (µg/L) |
|-------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| J-91 | 0'41 | 1'68 | 1'06 | 2'52 | 92'41 | 19'87 | 2'30 | 5'40 | 17'23 |
| S-91 | 1'03 | 1'33 | 0'65 | 2'12 | 144'41 | 40'94 | 2'56 | 4'58 | 24'06 |
| N-91 | 0'51 | 1'94 | 0'78 | 1'97 | 153'95 | 48'31 | 3'66 | 5'30 | 15'08 |
| E-92 | 1'21 | 2'19 | 0'75 | 2'57 | 87'47 | 24'35 | 4'06 | 8'61 | 19'69 |
| M-92 | 0'92 | 1'98 | 0'68 | 2'14 | 85'22 | 13'38 | 4'55 | 7'60 | 16'96 |
| MY-92 | 0'95 | 1'30 | 0'36 | 2'66 | 89'47 | 28'63 | 2'74 | 9'07 | 17'26 |
| J-92 | 0'95 | 1'20 | 0'19 | 2'21 | 85'41 | 29'33 | 2'58 | 8'82 | 13'92 |

TABLA LIVII: CONCENTRACIONES MEDIAS POR MUESTREOS - Metales pesados disueltos

| Pto | Cd (µg/L) | Co (µg/L) | Cr (µg/L) | Cu (µg/L) | Fe (µg/L) | Mn (µg/L) | Ni (µg/L) | Pb (µg/L) | Zn (µg/L) |
|-------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| J-91 | 0'28 | 1'61 | 0'78 | 0'65 | 31'68 | 6'86 | 2'14 | 3'87 | 8'74 |
| S-91 | 0'42 | 1'23 | 0'16 | 0'93 | 73'56 | 24'22 | 1'35 | 3'42 | 12'02 |
| N-91 | 0'45 | 1'67 | 0'42 | 1'05 | 70'50 | 34'62 | 2'39 | 3'98 | 10'78 |
| E-92 | 0'99 | 1'37 | 0'56 | 1'75 | 34'71 | 11'62 | 1'67 | 5'51 | 13'08 |
| M-92 | 0'62 | 1'44 | 0'49 | 1'76 | 36'22 | 7'72 | 2'53 | 5'54 | 12'16 |
| MY-92 | 0'73 | 0'93 | 0'18 | 1'94 | 43'93 | 11'59 | 2'15 | 6'92 | 11'79 |
| J-92 | 0'69 | 0'59 | ND | 1'42 | 32'22 | 9'42 | 1'66 | 6'44 | 10'12 |

Figura 1:
TEMPERATURA AMBIENTAL

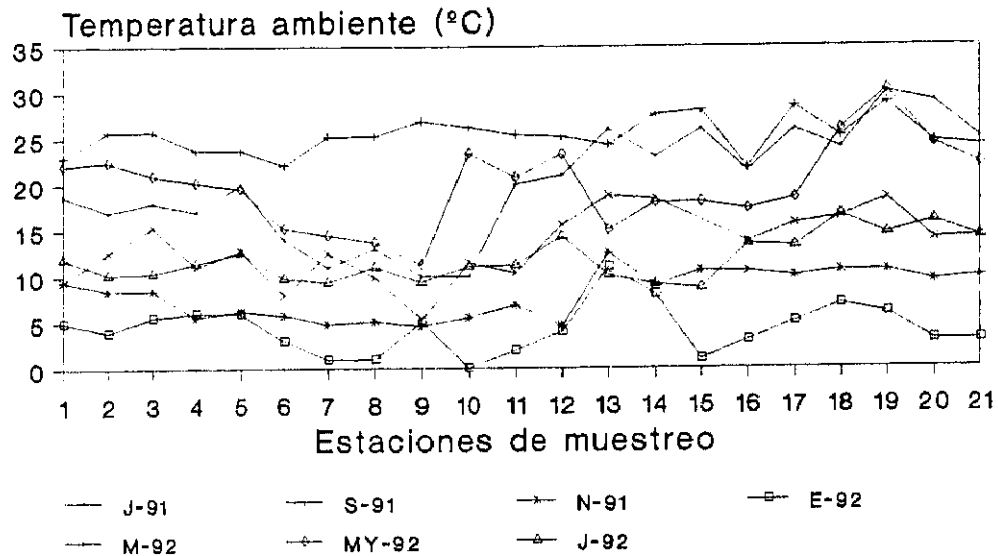


Figura 2:
TEMPERATURA DEL AGUA

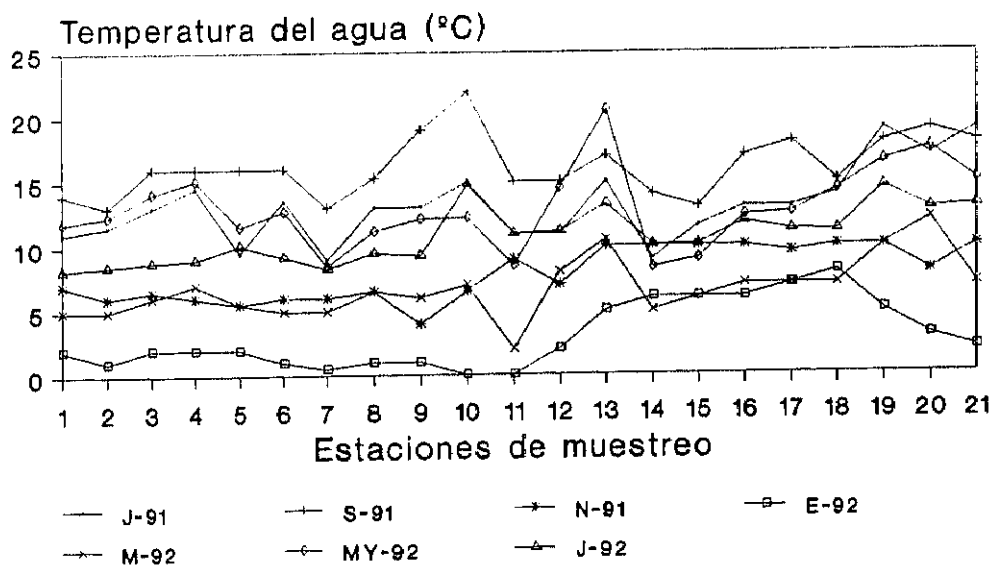


Figura 3:
pH

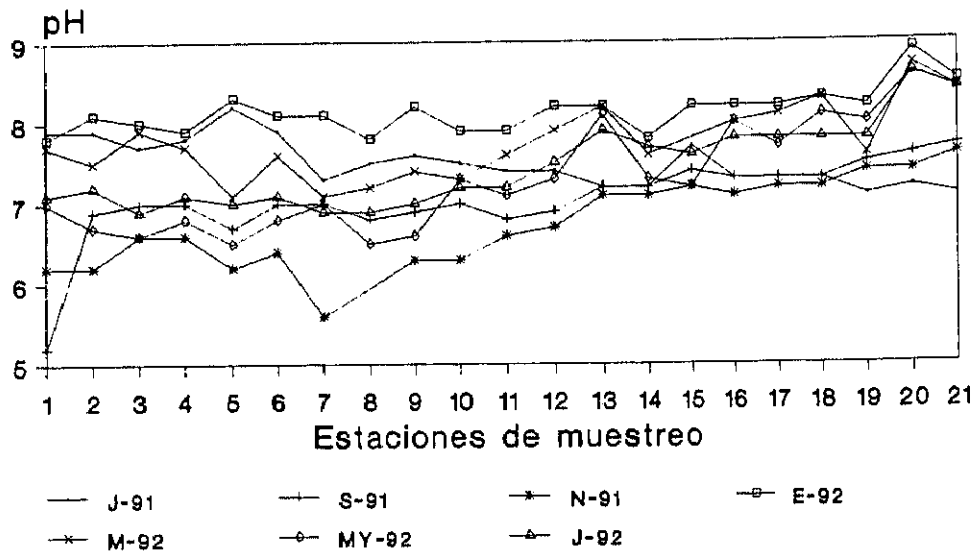


Figura 4:
CONDUCTIVIDAD A 20 °C

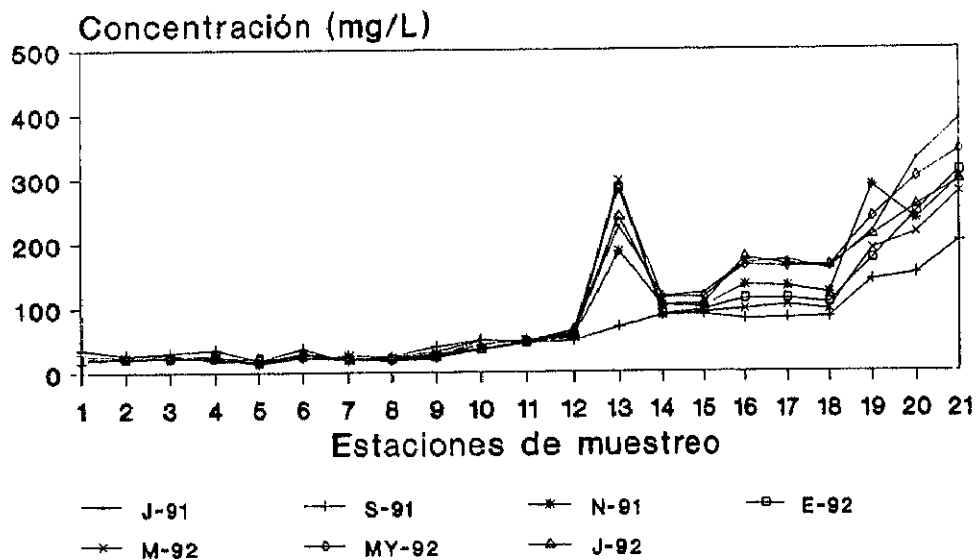


Figura 5:
RESIDUO SECO A 180 °C

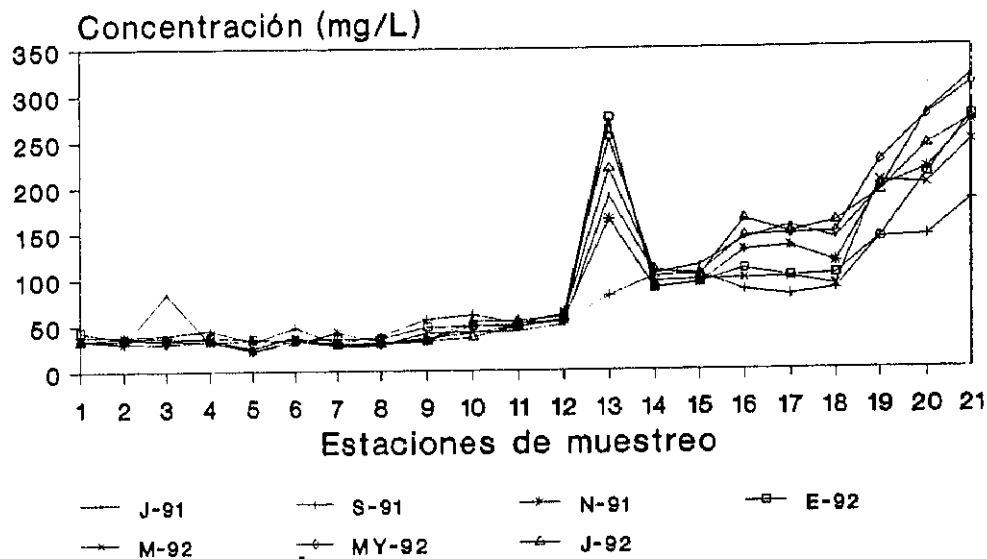


Figura 6:
SOLIDOS DISUELTOS TOTALES

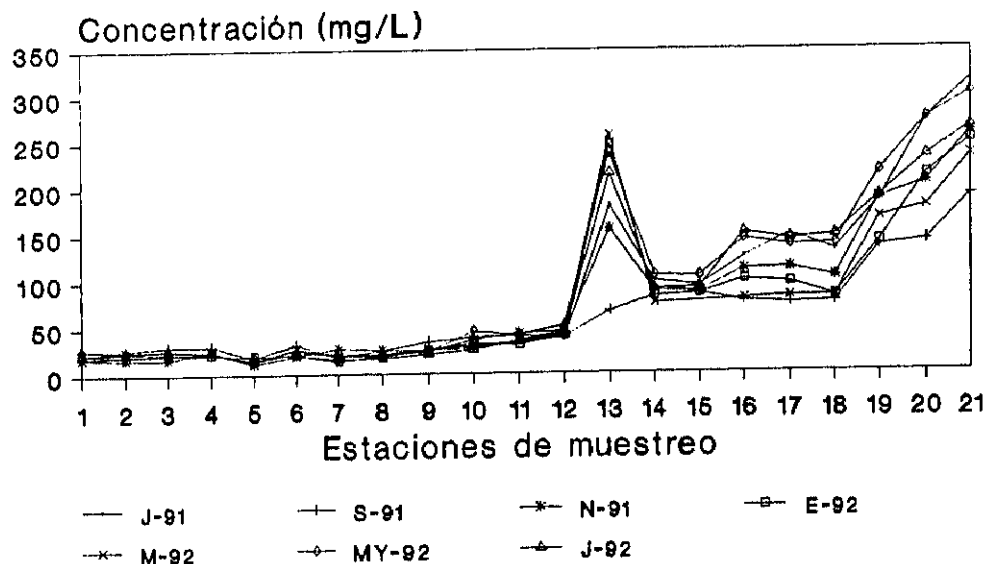


Figura 7:
OXIGENO DISUELTO

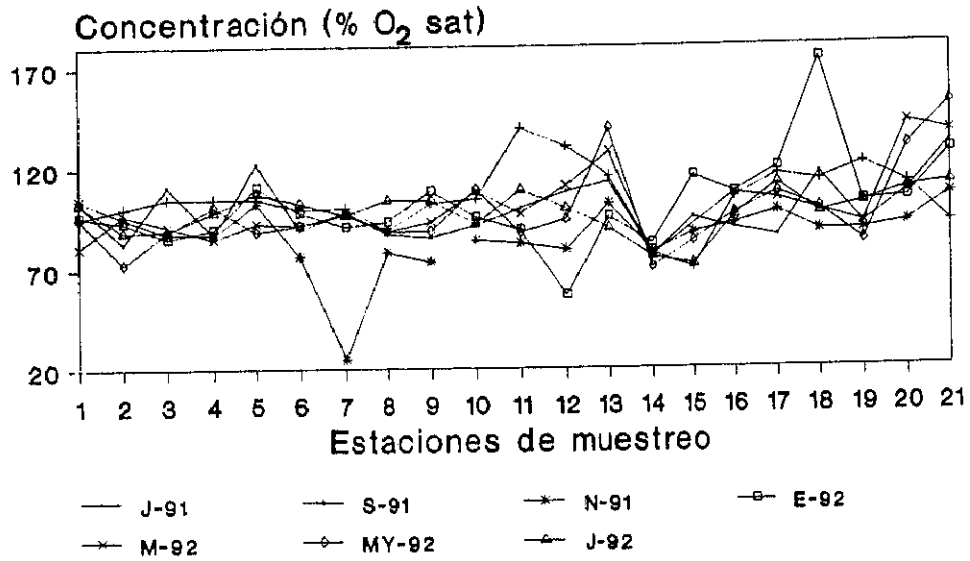


Figura 8: CO₂ LIBRE

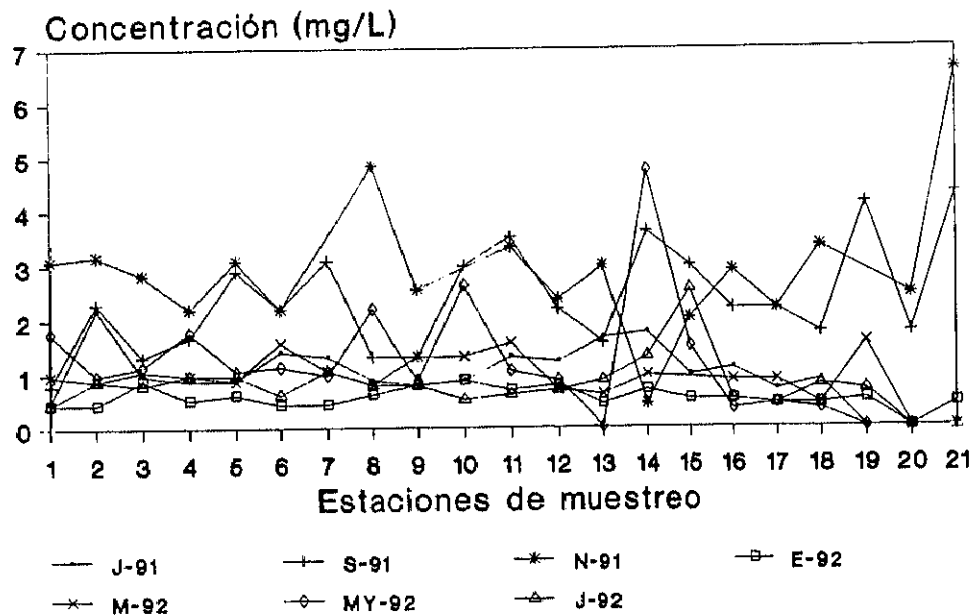


Figura 9:
OXIDABILIDAD AL KMnO_4

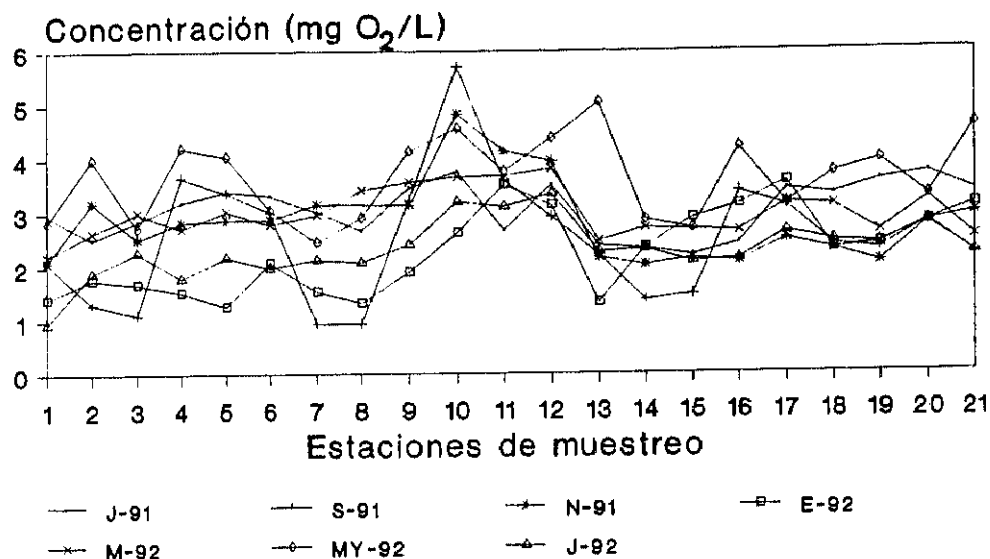


Figura 10:
NITRATOS

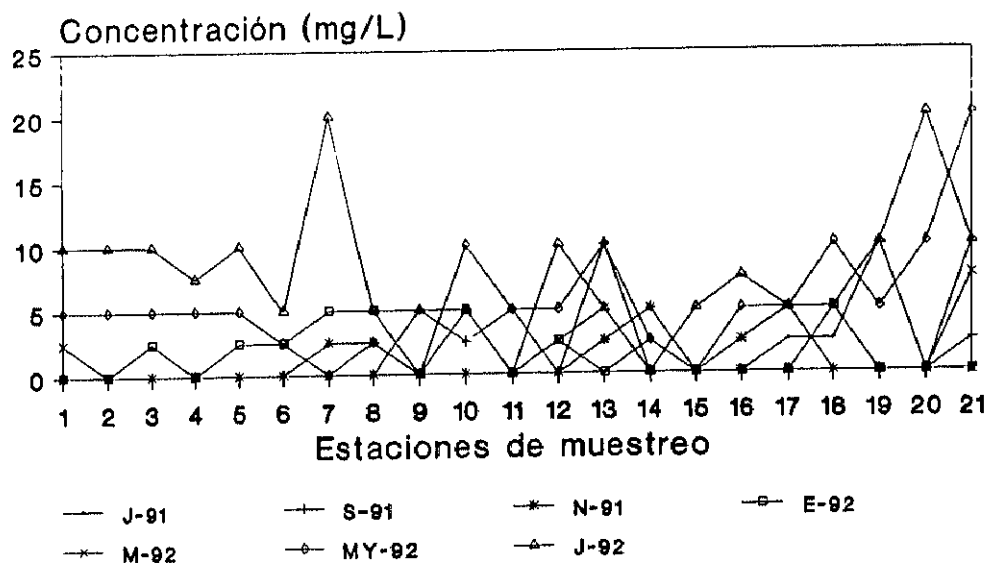


Figura 11:
NITRITOS

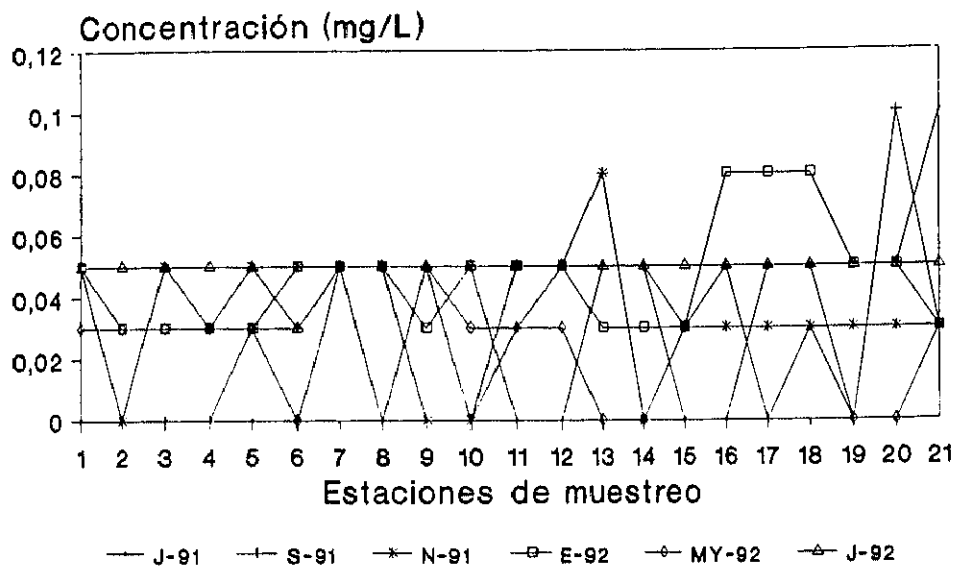


Figura 12:
AMONIACO

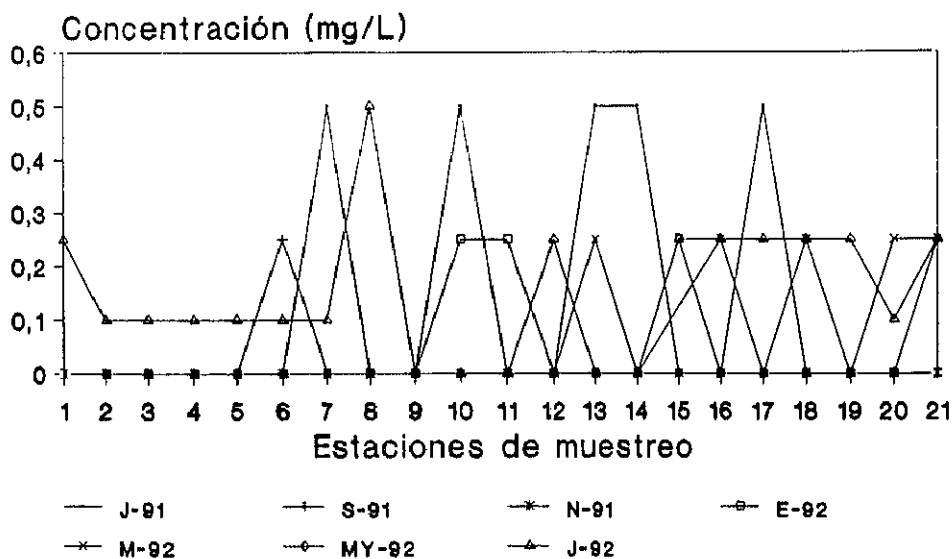


Figura 13:
NIVELES DE CADMIO TOTAL

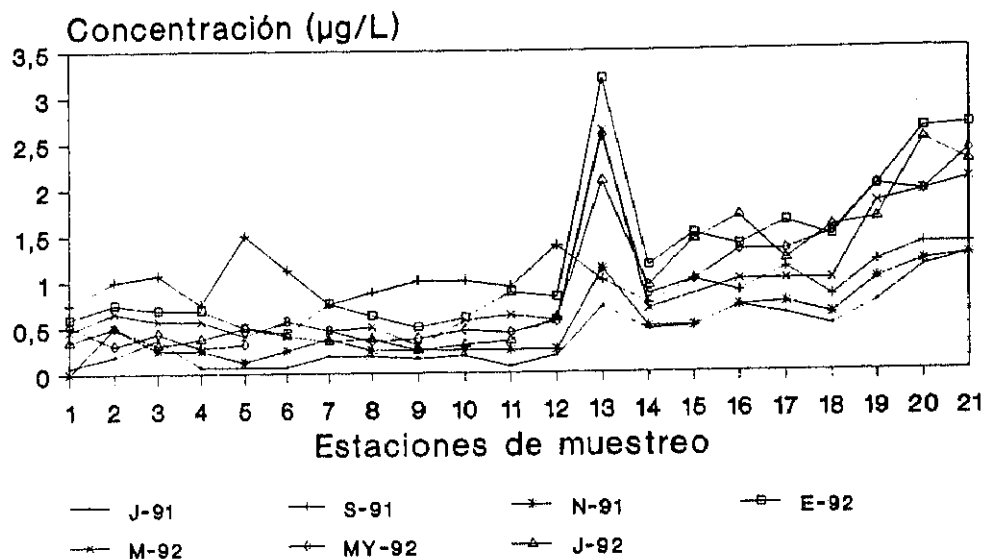


Figura 14:
NIVELES DE CADMIO DISUELTO

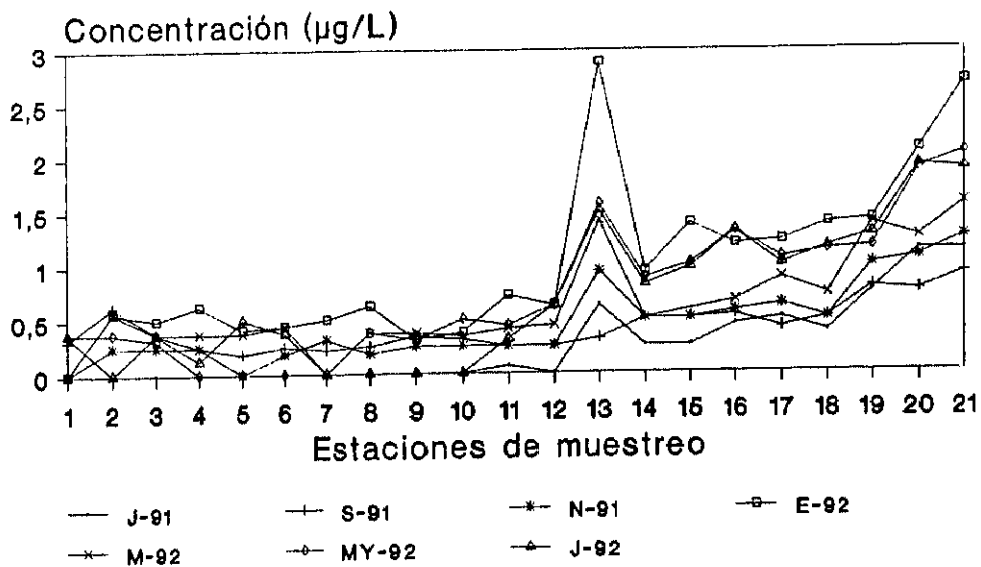


Figura 15:
NIVELES DE COBALTO TOTAL

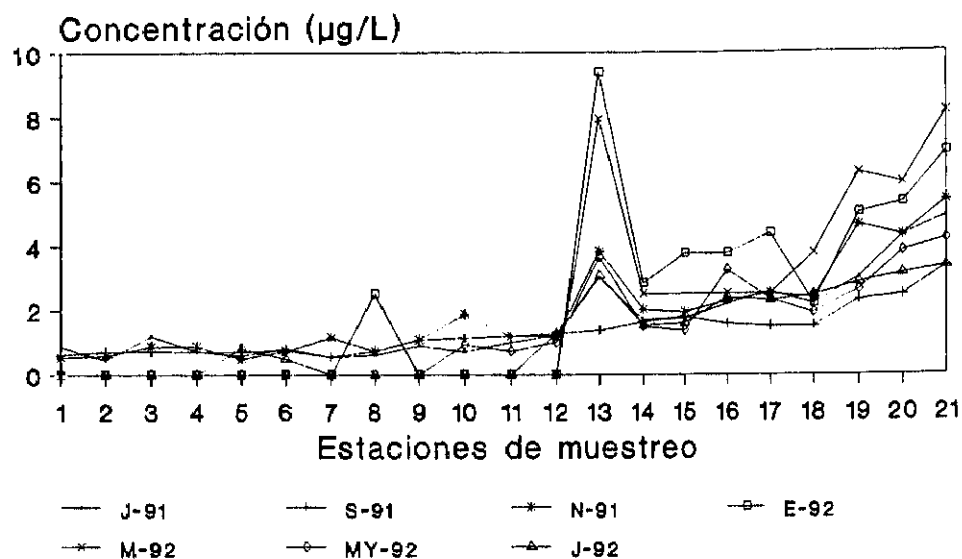


Figura 16:
NIVELES DE COBALTO DISUELTO

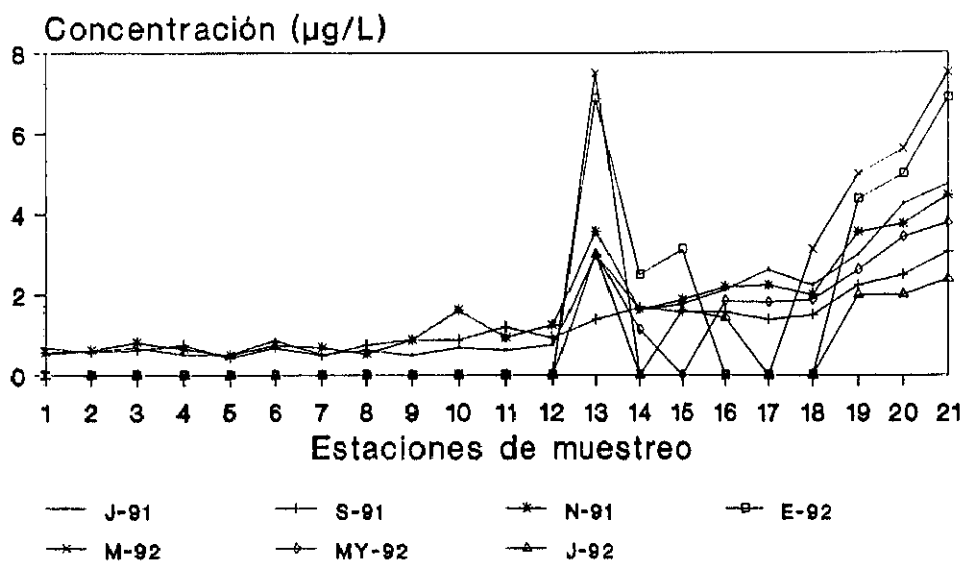


Figura 17:
NIVELES DE CROMO TOTAL

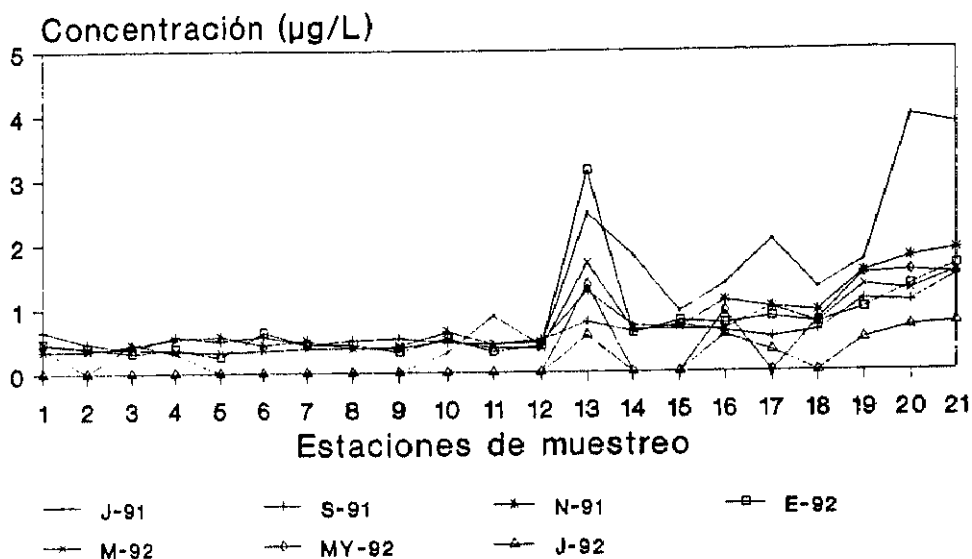


Figura 18:
NIVELES DE CROMO DISUELTO

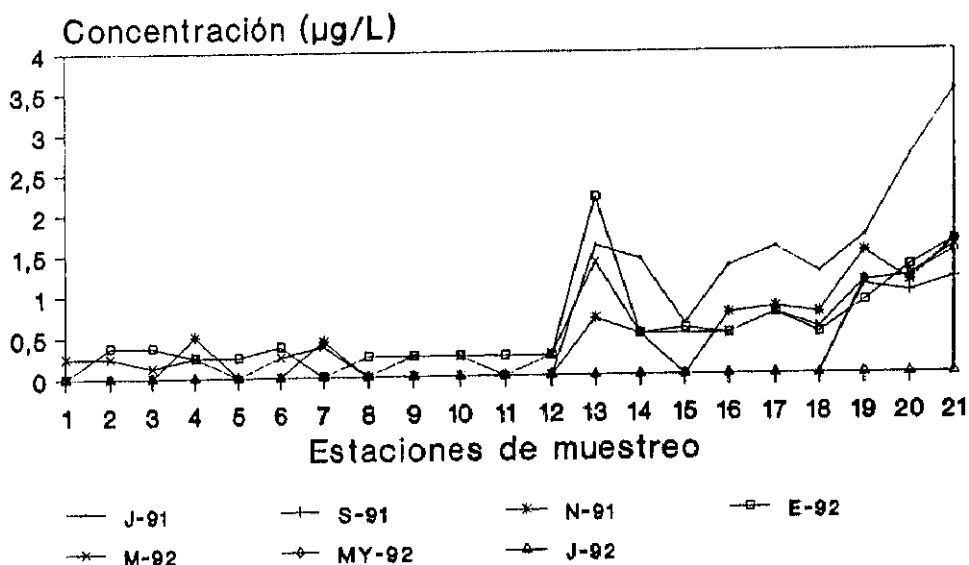


Figura 19:
NIVELES DE COBRE TOTAL

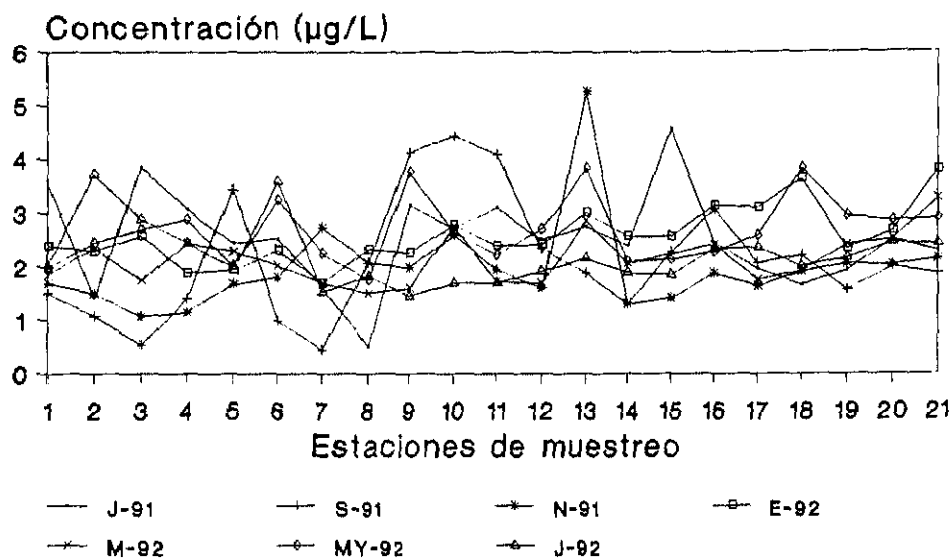


Figura 20:
NIVELES DE COBRE DISUELTO

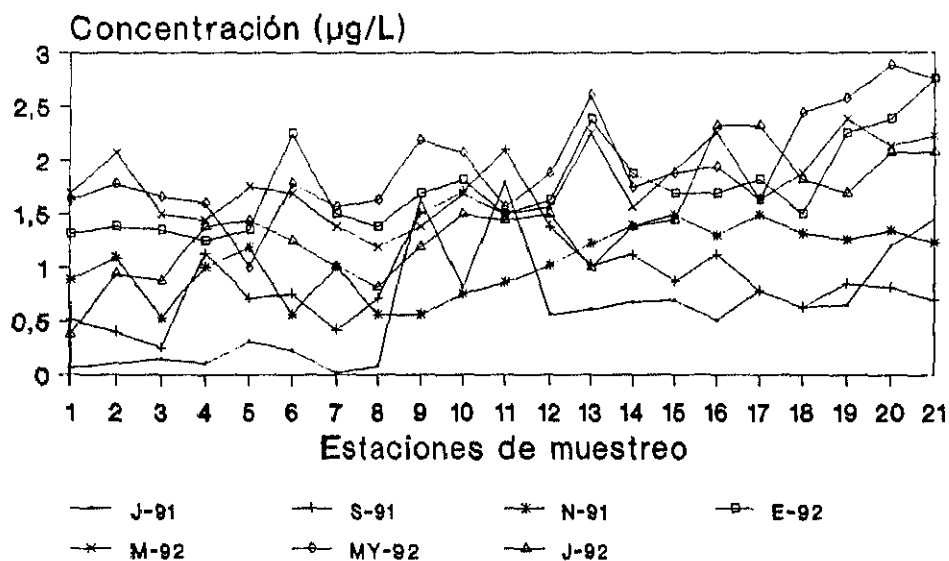


Figura 21.a:
NIVELES DE HIERRO TOTAL

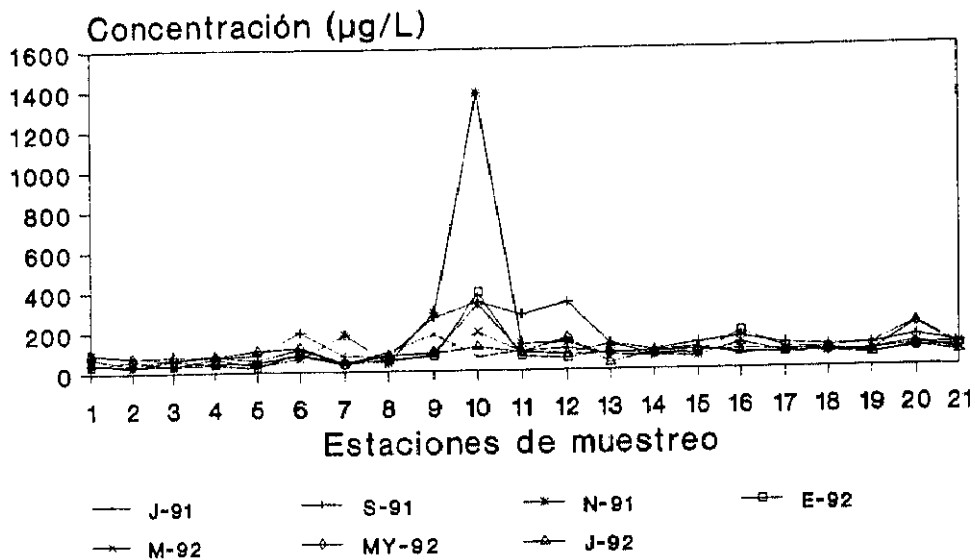


Figura 21.b:
NIVELES DE HIERRO TOTAL

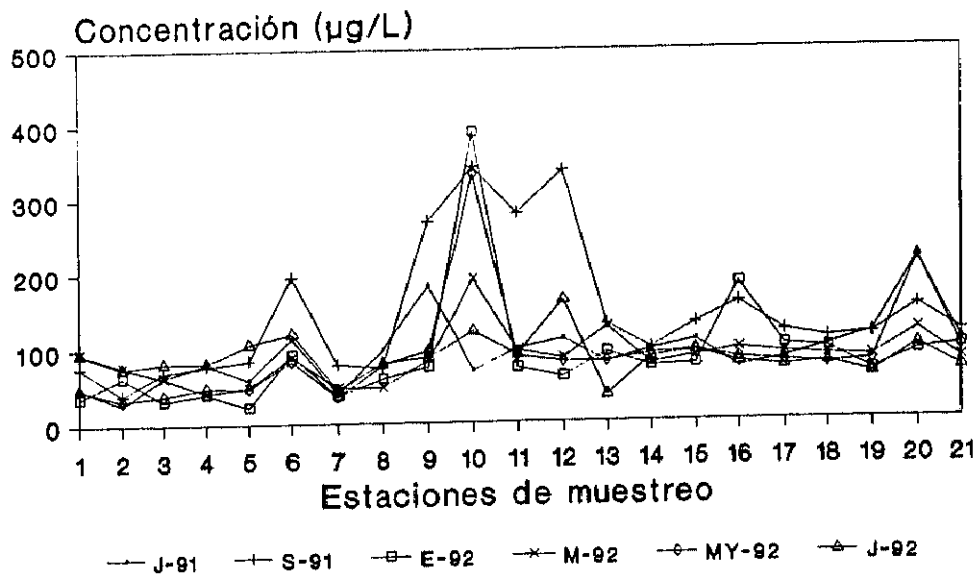


Figura 22.a:
NIVELES DE HIERRO DISUELTO

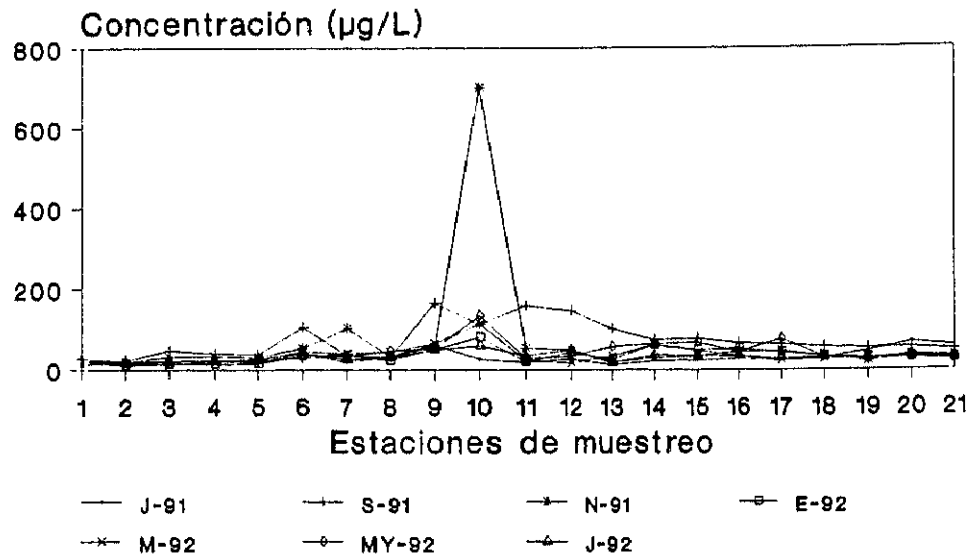


Figura 22.b:
NIVELES DE HIERRO DISUELTO

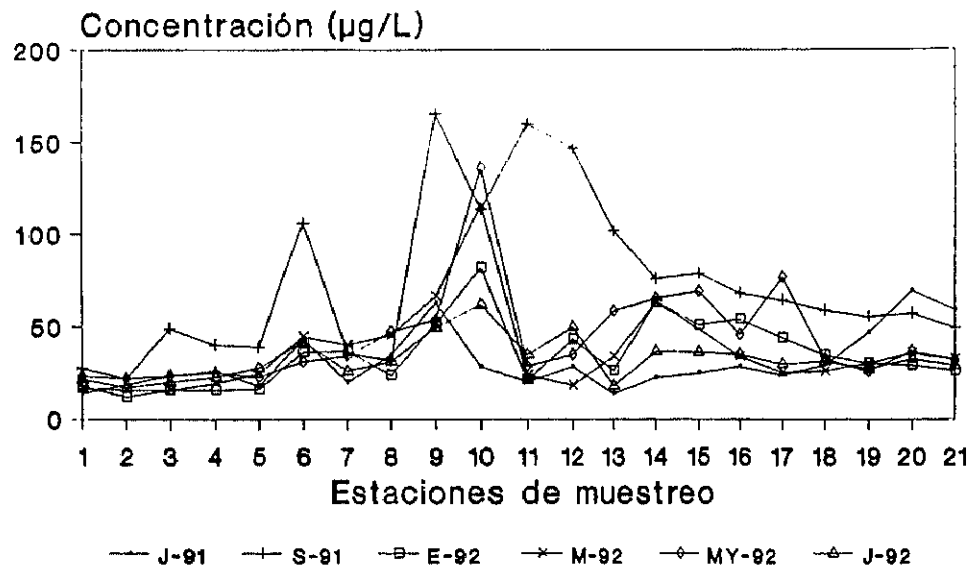


Figura 23:
NIVELES DE MANGANESO TOTAL

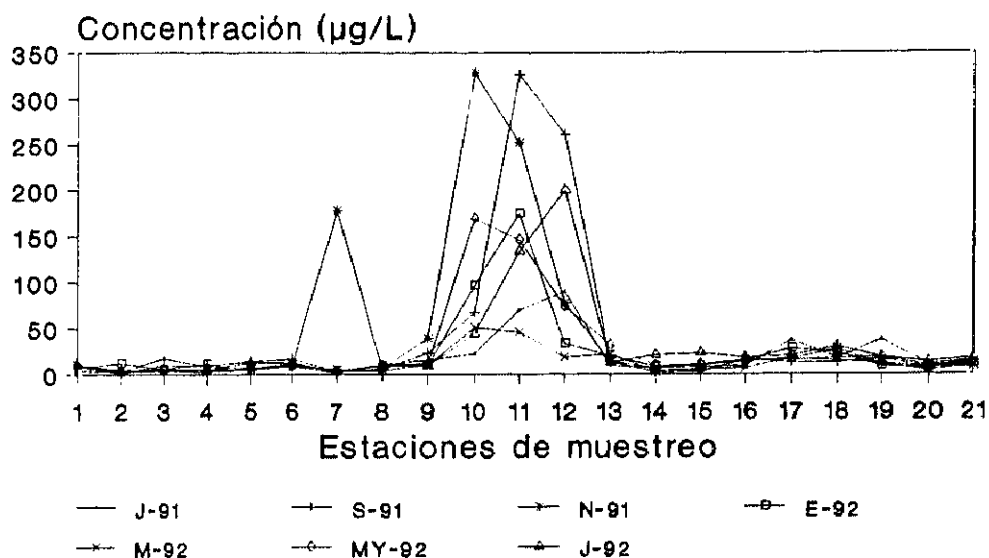


Figura 24:
NIVELES DE MANGANESO DISUELTO

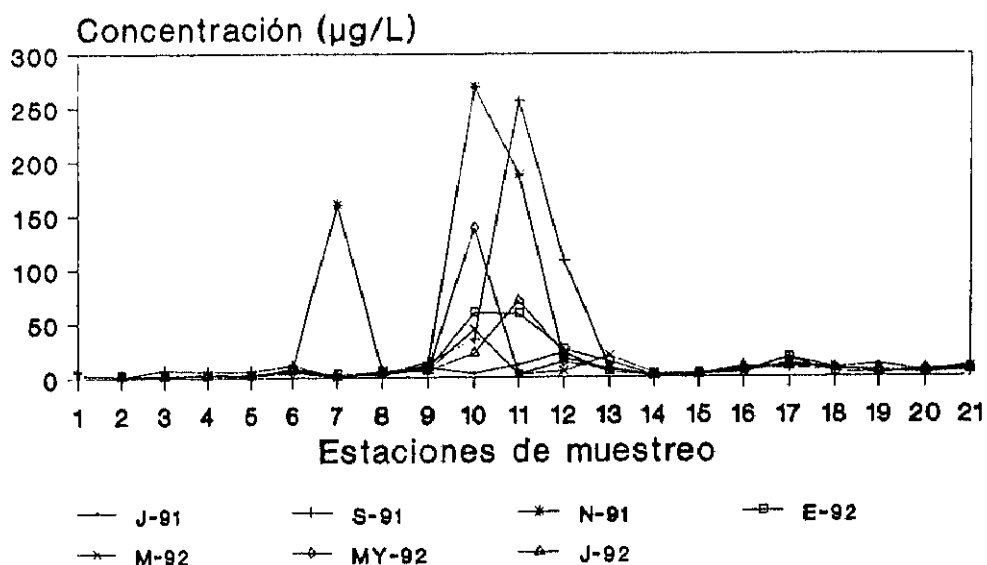


Figura 25:
NIVELES DE NIQUEL TOTAL

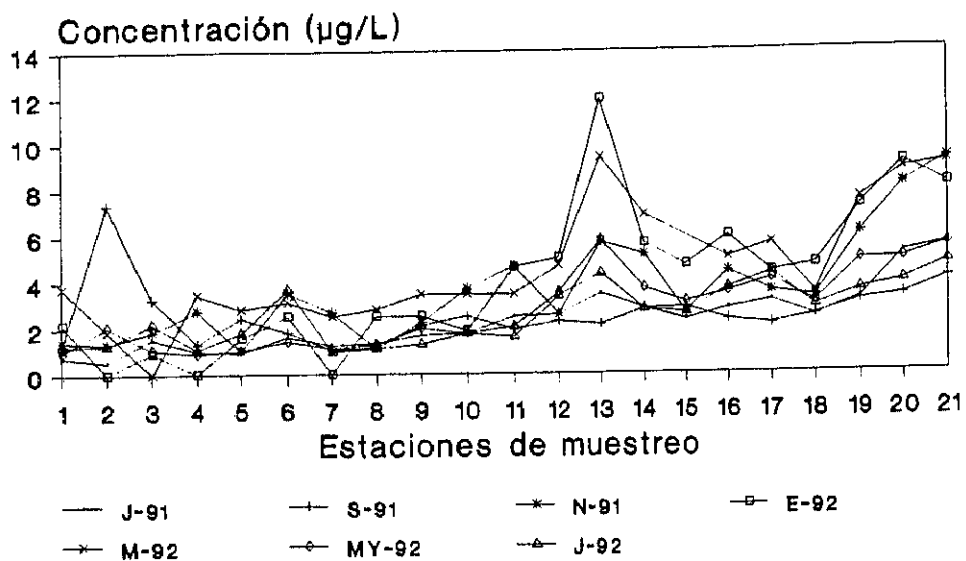


Figura 26:
NIVELES DE NIQUEL DISUELTO

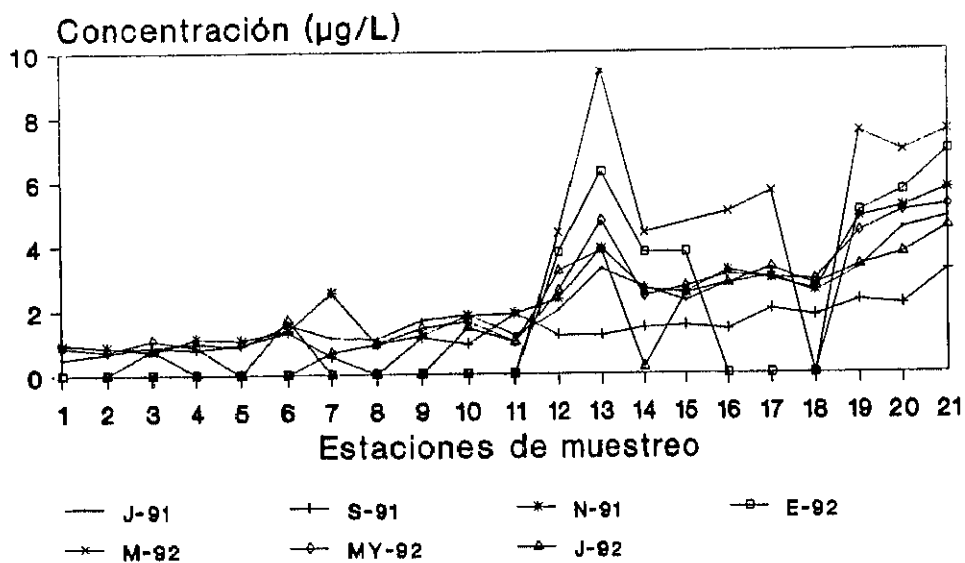


Figura 27:
NIVELES DE PLOMO TOTAL

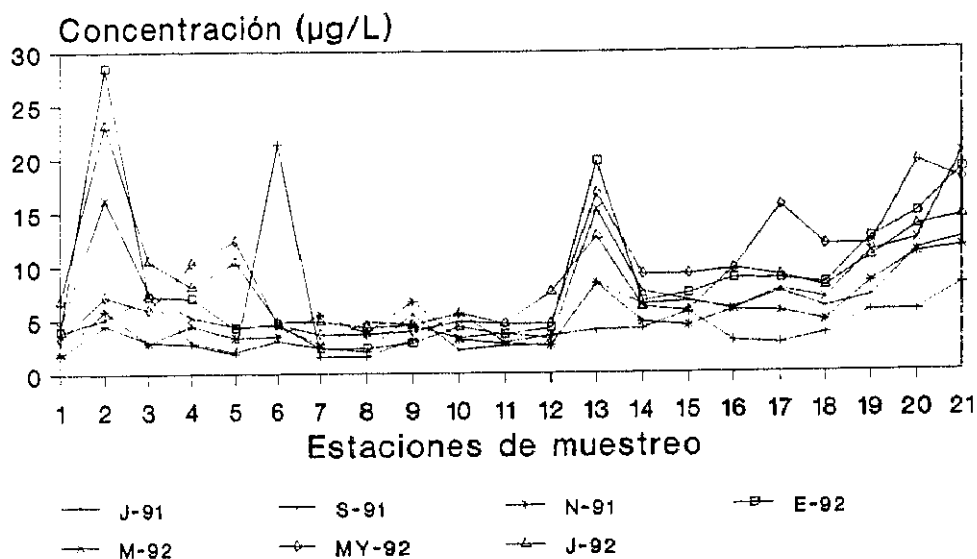


Figura 28:
NIVELES DE PLOMO DISUELTO

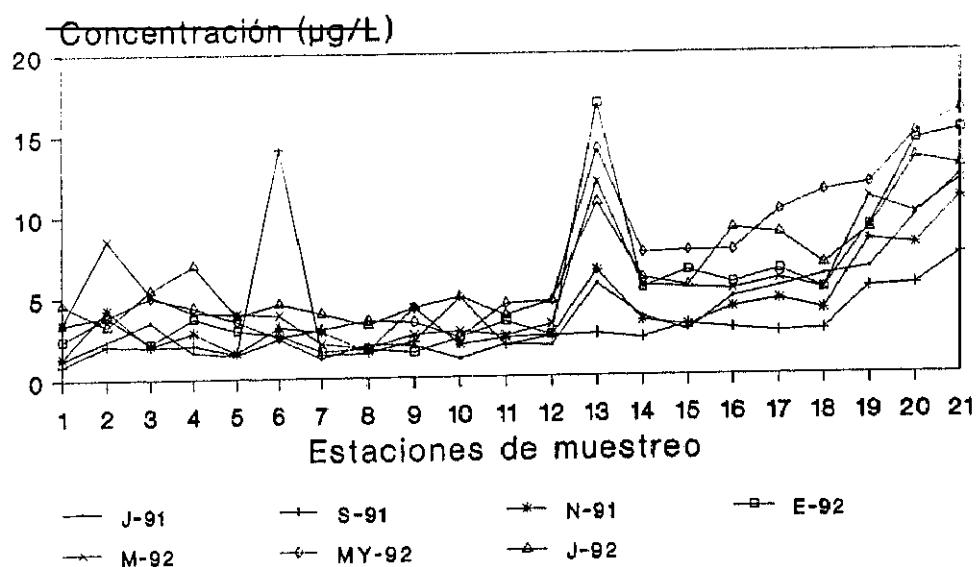


Figura 29:
NIVELES DE CINC TOTAL

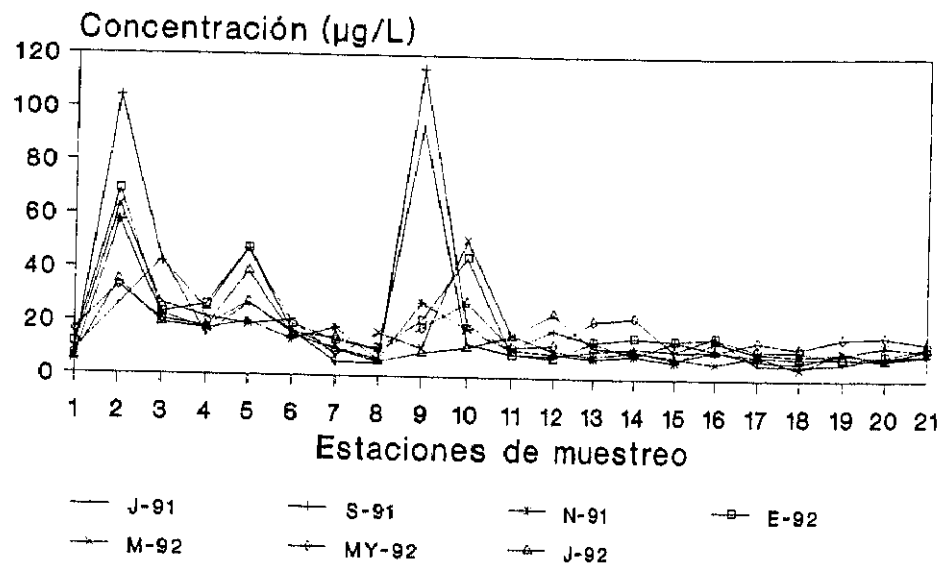


Figura 30:
NIVELES DE CINC DISUELTO

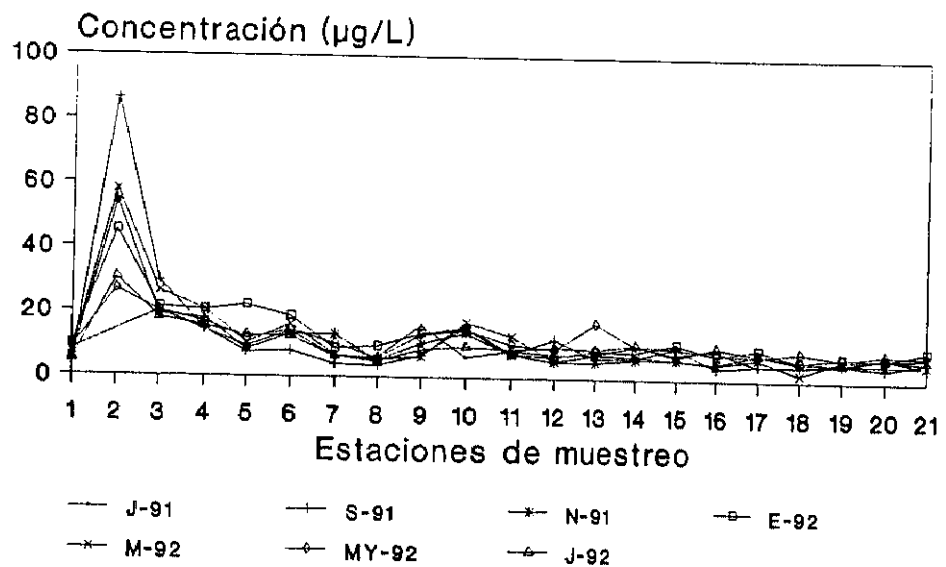


TABLA LXVIII MATRIZ DE CORRELACION REFERENTE AL MUESTREO ANUAL

[illegible]

TABLA LXIX: MATRIZ DE CORRELACION REFERENTE AL MUESTREO DE JUNIO

| | pH | Cond | Mn | NH | O ₂ Dm | CO ₂ | O ₂ lab | NO ₃ ⁻ | NO ₂ ⁻ | NH ₄ ⁺ | CaT | CoT | CrT | CuT | FeT | MnT | NiT | PbT | ZnT | CdD | CoD | CrD | CuD | FeD | MnD | NiD | PbD | ZnD | |
|--------------------|-----|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------|--------------------|---------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|-----|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| pH | --- | 0.0033 p < 0.001 | 0.0015 p < 0.001 | 0.0014 p < 0.001 | --- | --- | --- | 0.5347 p < 0.05 | 0.6974 p < 0.001 | 0.4437 p < 0.05 | 0.7035 p < 0.001 | 0.6914 p < 0.001 | 0.6964 p < 0.001 | --- | --- | --- | 0.7681 p < 0.001 | 0.5399 p < 0.05 | --- | 0.6828 p < 0.001 | 0.6984 p < 0.001 | 0.7009 p < 0.001 | 0.4512 p < 0.05 | --- | --- | 0.7634 p < 0.001 | 0.6402 p < 0.005 | 0.5705 p < 0.01 | |
| Cond | --- | --- | 0.9908 p < 0.001 | 0.9914 p < 0.001 | --- | 0.5178 p < 0.05 | --- | 0.6229 p < 0.005 | 0.6967 p < 0.001 | --- | 0.9725 p < 0.001 | 0.9919 p < 0.001 | 0.9643 p < 0.001 | --- | 0.4414 p < 0.05 | --- | 0.9483 p < 0.001 | 0.8839 p < 0.001 | --- | 0.9878 p < 0.001 | 0.9897 p < 0.001 | 0.9826 p < 0.001 | 0.4740 p < 0.05 | 0.5254 p < 0.05 | --- | 0.9577 p < 0.001 | 0.9645 p < 0.001 | 0.4863 p < 0.05 | |
| NH | --- | --- | --- | 0.9911 p < 0.001 | --- | 0.5401 p < 0.05 | --- | 0.6193 p < 0.005 | 0.6760 p < 0.001 | --- | 0.9832 p < 0.001 | 0.9953 p < 0.001 | 0.9614 p < 0.001 | --- | 0.4388 p < 0.05 | --- | 0.9344 p < 0.001 | 0.9254 p < 0.001 | --- | 0.9841 p < 0.001 | 0.9881 p < 0.001 | 0.9756 p < 0.001 | 0.4413 p < 0.05 | 0.5348 p < 0.05 | --- | 0.9404 p < 0.001 | 0.9749 p < 0.001 | --- | |
| NO | --- | --- | --- | --- | --- | 0.5283 p < 0.05 | --- | 0.6122 p < 0.005 | 0.7048 p < 0.001 | --- | 0.9705 p < 0.001 | 0.9930 p < 0.001 | 0.9667 p < 0.001 | --- | 0.4519 p < 0.05 | --- | 0.9421 p < 0.001 | 0.8910 p < 0.001 | --- | 0.9925 p < 0.001 | 0.9929 p < 0.001 | 0.9866 p < 0.001 | 0.4614 p < 0.05 | 0.5340 p < 0.05 | --- | 0.9554 p < 0.001 | 0.9686 p < 0.001 | 0.4791 p < 0.05 | |
| O ₂ lab | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.4533 p < 0.05 | --- |
| CO ₂ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.6050 p < 0.005 | 0.5173 p < 0.05 | --- | --- | 0.4951 p < 0.05 | 0.5604 p < 0.01 | 0.4646 p < 0.05 | --- | 0.4845 p < 0.05 | --- | 0.4830 p < 0.05 | --- | --- | 0.5607 p < 0.01 | 0.5559 p < 0.01 | 0.4917 p < 0.05 | --- | 0.6356 p < 0.005 | --- | 0.4950 p < 0.05 | 0.5445 p < 0.05 | 0.4514 p < 0.05 | |
| DM | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.6542 p < 0.05 | 0.4388 p < 0.05 | --- | --- | --- | |
| NO ₃ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.6000 p < 0.005 | --- | 0.5793 p < 0.01 | 0.6260 p < 0.005 | 0.5152 p < 0.05 | --- | --- | --- | 0.5715 p < 0.01 | 0.4882 p < 0.05 | --- | 0.6105 p < 0.005 | 0.6141 p < 0.005 | 0.6430 p < 0.005 | --- | --- | --- | 0.5959 p < 0.005 | 0.6540 p < 0.005 | --- | |
| NO ₂ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.5940 p < 0.005 | 0.6563 p < 0.005 | 0.6749 p < 0.001 | 0.6611 p < 0.005 | --- | --- | --- | 0.6695 p < 0.001 | 0.6142 p < 0.005 | --- | 0.6702 p < 0.001 | 0.6879 p < 0.001 | 0.7238 p < 0.001 | 0.4866 p < 0.05 | 0.4807 p < 0.05 | --- | 0.7292 p < 0.001 | 0.6776 p < 0.001 | 0.4487 p < 0.05 | |
| NH ₄ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| CaT | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.9693 p < 0.001 | 0.9369 p < 0.001 | --- | --- | --- | 0.9113 p < 0.001 | 0.9223 p < 0.001 | --- | 0.9653 p < 0.001 | 0.9646 p < 0.001 | 0.9647 p < 0.001 | --- | 0.5084 p < 0.05 | --- | 0.9245 p < 0.001 | 0.9514 p < 0.001 | --- | |
| CoT | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.4517 p < 0.05 |
| CrT | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.4739 p < 0.05 | --- | 0.9513 p < 0.001 | 0.9071 p < 0.001 | --- | 0.9857 p < 0.001 | 0.9905 p < 0.001 | 0.9743 p < 0.001 | 0.4734 p < 0.05 | 0.5432 p < 0.05 | --- | 0.9497 p < 0.001 | 0.9702 p < 0.001 | --- | |
| CuT | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.4521 p < 0.05 | --- | 0.9489 p < 0.001 | 0.8870 p < 0.001 | --- | 0.9603 p < 0.001 | 0.9586 p < 0.001 | 0.9632 p < 0.001 | 0.4954 p < 0.005 | 0.4583 p < 0.05 | --- | 0.9253 p < 0.001 | 0.9280 p < 0.001 | 0.4482 p < 0.05 | |
| CuT | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| FeT | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| FeT | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.5673 p < 0.01 | --- | --- | --- | --- | 0.4687 p < 0.05 | 0.4607 p < 0.05 | --- | 0.6265 p < 0.05 | 0.8525 p < 0.001 | --- | 0.5531 p < 0.01 | 0.4384 p < 0.05 | --- |
| MnT | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.8485 p < 0.001 | --- | --- | --- |
| Ni | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.9657 p < 0.001 | 0.9067 p < 0.001 | 0.4913 p < 0.05 |
| PbT | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.8120 p < 0.001 | 0.9060 p < 0.001 | --- |
| ZnT | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.6493 p < 0.005 |
| CdD | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.9360 p < 0.001 | 0.9597 p < 0.001 | 0.4645 p < 0.05 |
| CoD | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.9624 p < 0.001 | 0.9376 p < 0.001 | 0.5175 p < 0.05 |
| CrD | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.9442 p < 0.001 | 0.9633 p < 0.001 | 0.4635 p < 0.05 |
| CuD | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.5114 p < 0.05 | 0.4142 p < 0.05 | --- |
| FeD | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.5876 p < 0.01 | 0.5850 p < 0.01 | --- |
| MnD | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| NiD | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.8977 p < 0.001 | 0.5320 p < 0.05 |
| PbD | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | | | | | | | | | | | | |

TABLA LXX: MATRIZ DE CORRELACION REFERENTE AL MUESTREO DE SEPTIEMBRE-91

| | pH | Cond | Ca | Mg | D ₁ H ₂ | CO ₂ | Oxidab | NO ₂ ⁻ | NO ₃ ⁻ | NH ₄ ⁺ | CuT | CoT | CrT | CuT | FeT | MnT | NiT | PbT | ZnT | CdD | CoD | CrD | CuD | FeD | MnD | NiD | PbD | ZnD | | |
|-------------------------------|----|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------|--------------------|--------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----|-----|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----|-----|
| pH | | 0.8313 p < 0.001 | 0.6022 p < 0.001 | 0.6121 p < 0.001 | - | 0.4111 p < 0.05 | --- | --- | --- | --- | --- | 0.6615 p < 0.005 | 0.4305 p < 0.05 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.5197 p < 0.01 | 0.6335 p < 0.005 | 0.4740 p < 0.05 | --- | --- | --- | 0.5204 p < 0.05 | --- | --- | | |
| Cond | | | 0.9923 p < 0.001 | 0.9970 p < 0.001 | - | 0.4900 p < 0.05 | --- | --- | --- | --- | --- | 0.9872 p < 0.001 | 0.9257 p < 0.001 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.8749 p < 0.001 | 0.9889 p < 0.001 | 0.8602 p < 0.001 | --- | --- | --- | 0.8879 p < 0.001 | --- | --- | | |
| Ca | | | | 0.9939 p < 0.001 | - | 0.5119 p < 0.05 | --- | --- | --- | --- | --- | 0.9855 p < 0.001 | 0.9131 p < 0.001 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.8729 p < 0.001 | 0.9878 p < 0.001 | 0.8364 p < 0.001 | --- | --- | --- | 0.8614 p < 0.001 | --- | --- | | |
| Mg | | | | | - | 0.5102 p < 0.05 | --- | --- | --- | --- | --- | 0.9852 p < 0.001 | 0.9294 p < 0.001 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.8842 p < 0.001 | 0.9887 p < 0.001 | 0.8648 p < 0.001 | --- | --- | --- | 0.8763 p < 0.001 | --- | --- | | |
| D ₁ H ₂ | | | | | - | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.4438 p < 0.05 | 0.6559 p < 0.005 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.6344 p < 0.005 | --- | --- | --- | --- | |
| CO ₂ | | | | | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.5368 p < 0.05 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.4867 p < 0.05 | 0.4617 p < 0.05 | --- | --- | --- | 0.5168 p < 0.05 | --- | --- | | |
| Oxidab | | | | | | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.7277 p < 0.001 | 0.6868 p < 0.001 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.6864 p < 0.001 | 0.4905 p < 0.05 | --- | --- | --- | --- | | |
| NO ₂ ⁻ | | | | | | | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.4723 p < 0.05 | 0.5458 p < 0.05 | --- | --- | --- | --- | --- | |
| NO ₃ ⁻ | | | | | | | | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | |
| NH ₄ ⁺ | | | | | | | | | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | |
| CuT | | | | | | | | | | | --- | 0.4439 p < 0.05 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.4409 p < 0.05 | --- | --- | --- | |
| CoT | | | | | | | | | | | | --- | 0.8970 p < 0.001 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.8445 p < 0.001 | 0.9846 p < 0.001 | 0.8300 p < 0.001 | --- | --- | --- | 0.8861 p < 0.001 | --- | --- | | |
| CrT | | | | | | | | | | | | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.8151 p < 0.001 | 0.8991 p < 0.001 | 0.9069 p < 0.001 | --- | --- | --- | 0.7785 p < 0.001 | --- | --- | | |
| CuT | | | | | | | | | | | | | | 0.6893 p < 0.001 | 0.4408 p < 0.05 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.7765 p < 0.001 | 0.6117 p < 0.005 | 0.4608 p < 0.05 | --- | --- | --- | --- | | |
| FeT | | | | | | | | | | | | | | | 0.6909 p < 0.001 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.8194 p < 0.001 | 0.8904 p < 0.001 | 0.5939 p < 0.005 | --- | --- | --- | --- | --- | |
| MnT | | | | | | | | | | | | | | | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.6955 p < 0.001 | 0.6772 p < 0.001 | 0.9565 p < 0.001 | --- | --- | --- | --- | --- | |
| NiT | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | --- | 0.5058 p < 0.05 | 0.6270 p < 0.005 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.8212 p < 0.001 | --- | |
| PbT | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.9659 p < 0.001 | --- | --- | |
| ZnT | | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.6381 p < 0.005 | --- | --- |
| CdD | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | 0.8482 p < 0.001 | 0.8139 p < 0.001 | --- | --- | --- | --- | 0.7421 p < 0.001 | --- | --- | |
| CoD | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | 0.8249 p < 0.001 | --- | --- | --- | --- | 0.8719 p < 0.001 | --- | --- | |
| CrD | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | --- | --- | --- | --- | 0.7280 p < 0.001 | --- | --- | --- |
| CuD | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | 0.8219 p < 0.001 | 0.7033 p < 0.001 | --- | --- | --- | --- | --- |
| FeD | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | 0.6357 p < 0.005 | --- | --- | --- | --- | --- |
| MnD | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| NiD | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | --- | --- | --- | --- |
| PbD | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | --- | --- | --- |
| ZnD | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | --- | --- |

TABLE LXXI: MATRIZ DE CORRELACION REFERENTE AL MUESTREO DE NOVIEMBRE-9

| | pH | Cat | K _{sp} | NH ₄ ⁺ | O ₂ /H ₂ O | CO ₂ | CaCl ₂ | NO ₃ ⁻ | NO ₂ ⁻ | NH ₄ ⁺ | CdT | CoT | CrT | CuT | FeT | MnT | NiT | PbT | ZnT | CdD | CoD | CrD | CuD | FeD | MnD | NiD | PbD | ZnD | |
|----------------------------------|------------------|---------------------|---------------------|------------------------------|----------------------------------|--------------------|---------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----|
| pH | 7.0 p < 0.001 | 0.8134 p < 0.001 | 0.8116 p < 0.001 | 0.8194 p < 0.001 | 0.8117 p < 0.001 | --- | 0.81397 p < 0.05 | --- | --- | --- | 0.7851 p < 0.001 | 0.8153 p < 0.001 | 0.8119 p < 0.001 | --- | --- | --- | 0.7377 p < 0.001 | 0.5936 p < 0.001 | --- | 0.8198 p < 0.001 | 0.8416 p < 0.001 | 0.7362 p < 0.001 | 0.6513 p < 0.001 | --- | --- | 0.7710 p < 0.001 | 0.7124 p < 0.001 | --- | |
| Cat | --- | --- | 0.8112 p < 0.001 | 0.8167 p < 0.001 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.9136 p < 0.001 | 0.9834 p < 0.001 | 0.9624 p < 0.001 | --- | --- | --- | 0.8788 p < 0.001 | 0.8340 p < 0.001 | --- | 0.9460 p < 0.001 | 0.9732 p < 0.001 | 0.9207 p < 0.001 | 0.5999 p < 0.001 | --- | --- | 0.9614 p < 0.001 | 0.9201 p < 0.001 | --- | |
| NH ₄ ⁺ | --- | --- | --- | 0.8177 p < 0.001 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.9525 p < 0.001 | 0.9806 p < 0.001 | 0.9823 p < 0.001 | --- | --- | --- | 0.8941 p < 0.001 | 0.8588 p < 0.001 | --- | 0.9551 p < 0.001 | 0.9814 p < 0.001 | 0.9182 p < 0.001 | 0.6193 p < 0.001 | --- | --- | 0.9674 p < 0.001 | 0.9225 p < 0.001 | --- | |
| CD | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.9486 p < 0.001 | 0.9831 p < 0.001 | 0.9780 p < 0.001 | --- | --- | --- | 0.9053 p < 0.001 | 0.8590 p < 0.001 | --- | 0.9593 p < 0.001 | 0.9813 p < 0.001 | 0.9124 p < 0.001 | 0.6137 p < 0.001 | --- | --- | 0.9680 p < 0.001 | 0.9236 p < 0.001 | --- | |
| O ₂ /H ₂ O | --- | --- | --- | --- | --- | 0.8181 p < 0.05 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| CO ₂ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.5571 p < 0.01 | 0.5821 p < 0.01 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.5692 p < 0.01 | --- | --- | --- | --- | |
| CaCl ₂ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.6565 p < 0.001 | 0.7880 p < 0.001 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.4705 p < 0.05 | 0.6507 p < 0.001 | 0.6386 p < 0.001 | --- | --- | |
| NO ₃ ⁻ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | |
| NO ₂ ⁻ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | |
| NH ₄ ⁺ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.5067 p < 0.05 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | |
| CD | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.9414 p < 0.001 | 0.9401 p < 0.001 | --- | --- | --- | --- | 0.8431 p < 0.001 | 0.9097 p < 0.001 | --- | 0.9612 p < 0.001 | 0.9490 p < 0.001 | 0.8776 p < 0.001 | 0.6107 p < 0.001 | --- | --- | 0.9225 p < 0.001 | 0.9250 p < 0.001 | --- | |
| CoT | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.9713 p < 0.001 | --- | --- | --- | 0.9082 p < 0.001 | 0.8564 p < 0.001 | --- | 0.9598 p < 0.001 | 0.9901 p < 0.001 | 0.9065 p < 0.001 | 0.5504 p < 0.01 | --- | --- | 0.9655 p < 0.001 | 0.9227 p < 0.001 | --- | |
| CrT | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.8913 p < 0.001 | 0.8812 p < 0.001 | --- | --- | --- | 0.9443 p < 0.001 | 0.9681 p < 0.001 | 0.9281 p < 0.001 | 0.5924 p < 0.001 | --- | --- | 0.9553 p < 0.001 | 0.9118 p < 0.001 | --- | |
| CuT | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | |
| PbT | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.7617 p < 0.001 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.7666 p < 0.001 | --- | --- | --- | |
| MnT | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.7651 p < 0.001 | 0.9866 p < 0.001 | --- | --- | --- | |
| NiT | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.7918 p < 0.001 | --- | --- | 0.8898 p < 0.001 | 0.8941 p < 0.001 | 0.8206 p < 0.001 | --- | --- | 0.9147 p < 0.001 | 0.8572 p < 0.001 | --- | |
| PbT | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.8959 p < 0.001 | 0.8415 p < 0.001 | 0.8280 p < 0.001 | --- | --- | --- | 0.8374 p < 0.001 | 0.9193 p < 0.001 | --- | |
| ZnT | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.9173 p < 0.001 | |
| CD | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.9516 p < 0.001 | 0.9149 p < 0.001 | 0.5688 p < 0.001 | --- | --- | 0.9131 p < 0.001 | 0.9308 p < 0.001 | --- | |
| CoD | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.8683 p < 0.001 | 0.5756 p < 0.001 | --- | --- | 0.9161 p < 0.001 | 0.9072 p < 0.001 | --- | |
| CrD | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.5795 p < 0.01 | --- | --- | 0.8981 p < 0.001 | 0.8847 p < 0.001 | --- |
| CuD | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.6180 p < 0.001 | 0.4476 p < 0.001 | --- |
| PbD | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.7830 p < 0.001 | --- | --- | --- | --- |
| MnD | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | |
| NiD | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.8903 p < 0.001 | --- | --- |
| PbD | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | |
| ZnD | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | |

TABLA LXXII: MATRIZ DE CORRELACION REFERENTE AL MUESTREO DE ENERO-92

| | pH | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ | Cl ⁻ | CO ₃ ²⁻ | SO ₄ ²⁻ | NO ₃ ⁻ | NH ₄ ⁺ | CaT | CoT | CrT | CuT | FeT | MnT | NiT | PbT | ZnT | CdD | CoD | CuD | CuD | FeD | MnD | NiD | PbD | ZnD | |
|-------------------------------|-----|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----|--------------------|---------------------|---------------------|-----|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----|
| pH | 7.4 | 17.8333 p < 0.001 | 10.8725 p < 0.001 | 11.6354 p < 0.001 | 0.6183 p < 0.001 | --- | --- | --- | --- | 0.6267 p < 0.005 | 0.4851 p < 0.05 | --- | --- | --- | --- | 0.5246 p < 0.05 | --- | --- | 0.6137 p < 0.005 | 0.5237 p < 0.05 | 0.5682 p < 0.01 | 0.5708 p < 0.01 | --- | --- | 0.5271 p < 0.05 | 0.6434 p < 0.005 | --- | |
| Ca ²⁺ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.9770 p < 0.001 | 0.9281 p < 0.001 | 0.8641 p < 0.001 | 0.6514 p < 0.005 | --- | --- | 0.9049 p < 0.001 | 0.5846 p < 0.01 | --- | 0.9676 p < 0.001 | 0.9230 p < 0.001 | 0.9454 p < 0.001 | 0.8406 p < 0.001 | --- | --- | 0.8609 p < 0.001 | 0.9739 p < 0.001 | --- | |
| Mg ²⁺ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.9733 p < 0.001 | 0.9282 p < 0.001 | 0.8976 p < 0.001 | 0.6495 p < 0.005 | --- | --- | 0.9026 p < 0.001 | 0.5899 p < 0.005 | --- | 0.9684 p < 0.001 | 0.9252 p < 0.001 | 0.9580 p < 0.001 | 0.8247 p < 0.001 | --- | --- | 0.8609 p < 0.001 | 0.9798 p < 0.001 | --- | |
| Na ⁺ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.9796 p < 0.001 | 0.9389 p < 0.001 | 0.8783 p < 0.001 | 0.6415 p < 0.005 | --- | --- | 0.9077 p < 0.001 | 0.5904 p < 0.005 | --- | 0.9662 p < 0.001 | 0.9275 p < 0.001 | 0.9536 p < 0.001 | 0.8369 p < 0.001 | --- | --- | 0.8582 p < 0.001 | 0.9544 p < 0.001 | --- | |
| Cl ⁻ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.6064 p < 0.005 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | |
| CO ₃ ²⁻ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.5578 p < 0.01 | 0.4749 p < 0.05 | 0.4329 p < 0.05 | --- | --- | --- | --- | 0.4600 p < 0.05 | --- | 0.4994 p < 0.05 | 0.4333 p < 0.05 | 0.4511 p < 0.05 | --- | --- | --- | 0.5815 p < 0.01 | --- | | |
| SO ₄ ²⁻ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.4481 p < 0.05 | --- | --- | --- | --- | 0.4998 p < 0.05 | --- | 0.4712 p < 0.05 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.4639 p < 0.05 | --- | --- | --- | |
| NO ₃ ⁻ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.4415 p < 0.05 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.4488 p < 0.05 | --- | |
| NH ₄ ⁺ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | |
| CaT | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | |
| CoT | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.9505 p < 0.001 | --- | 0.8913 p < 0.001 | 0.6081 p < 0.005 | --- | --- | 0.9016 p < 0.001 | 0.6067 p < 0.005 | --- | 0.9732 p < 0.001 | 0.9021 p < 0.001 | 0.9455 p < 0.001 | 0.7626 p < 0.001 | --- | --- | 0.8307 p < 0.001 | 0.9771 p < 0.001 | --- | |
| CrT | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.8906 p < 0.001 | 0.6048 p < 0.005 | --- | --- | 0.8860 p < 0.001 | 0.5327 p < 0.05 | --- | 0.9460 p < 0.001 | 0.8705 p < 0.001 | 0.9232 p < 0.001 | 0.7412 p < 0.001 | --- | --- | 0.7786 p < 0.001 | 0.9214 p < 0.001 | --- | |
| CuT | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.5094 p < 0.05 | --- | --- | 0.8305 p < 0.001 | 0.5631 p < 0.01 | --- | 0.8874 p < 0.001 | 0.8387 p < 0.001 | 0.9449 p < 0.001 | 0.7205 p < 0.001 | --- | --- | 0.7256 p < 0.001 | 0.8955 p < 0.001 | --- | |
| CuT | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.5937 p < 0.005 | --- | --- | 0.6333 p < 0.005 | --- | 0.5784 p < 0.01 | 0.4989 p < 0.05 | --- | --- | --- | 0.5611 p < 0.01 | --- | |
| FeT | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.7234 p < 0.001 | 0.6146 p < 0.005 | --- | --- | --- | |
| MnT | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.9268 p < 0.001 | --- | --- | --- | |
| NiT | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.8278 p < 0.001 | 0.8764 p < 0.001 | 0.5692 p < 0.01 | |
| PbT | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.4831 p < 0.05 | 0.6565 p < 0.005 | 0.4407 p < 0.05 | |
| ZnT | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.8981 p < 0.001 | |
| CdD | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.8924 p < 0.001 | 0.9330 p < 0.001 | 0.7623 p < 0.001 | --- | --- | 0.8136 p < 0.001 | 0.9618 p < 0.001 | --- |
| CoD | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.9060 p < 0.001 | 0.8223 p < 0.001 | --- | --- | 0.9378 p < 0.001 | 0.9356 p < 0.001 | --- |
| CuD | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.8040 p < 0.001 | --- | --- | 0.8069 p < 0.001 | 0.9675 p < 0.001 | --- |
| CuD | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.7836 p < 0.001 | 0.8052 p < 0.001 | --- | |
| FeD | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| MnD | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| NiD | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.8497 p < 0.001 | --- |
| PbD | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ZnD | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |

TABLA LXIII: MATRIZ DE CORRELACION REFERENTE AL MUESTREO DE MARZO-92

| | pH | Cond | RS | Si | O ₂ Dis | CO ₂ | Calab | NO ₂ ⁻ | NO ₃ ⁻ | NH ₄ ⁺ | CdT | CoT | CrT | CuT | FeT | MnT | NiT | PbT | ZnT | CdD | CoD | CrD | CuD | FeD | MnD | NiD | PbD | ZnD | |
|------------------------------|----|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|-------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| pH | | 0.7414 p < 0.001 | 0.6581 p < 0.001 | 0.6915 p < 0.001 | 0.6793 p < 0.001 | --- | --- | --- | --- | 0.7729 p < 0.001 | 0.6931 p < 0.001 | 0.7014 p < 0.001 | 0.6788 p < 0.001 | --- | --- | --- | 0.6069 p < 0.001 | 0.5602 p < 0.05 | --- | 0.6856 p < 0.001 | 0.6529 p < 0.001 | 0.7020 p < 0.001 | 0.5509 p < 0.05 | --- | --- | 0.6390 p < 0.001 | 0.6349 p < 0.001 | --- | |
| Cond | | | 0.9911 p < 0.001 | 0.9911 p < 0.001 | 0.9311 p < 0.001 | --- | --- | 0.5206 p < 0.05 | --- | 0.7417 p < 0.001 | 0.9821 p < 0.001 | 0.9821 p < 0.001 | 0.9802 p < 0.001 | 0.6750 p < 0.001 | --- | --- | 0.9100 p < 0.001 | 0.7674 p < 0.001 | --- | 0.9380 p < 0.001 | 0.9504 p < 0.001 | 0.9635 p < 0.001 | 0.7437 p < 0.001 | --- | --- | 0.9013 p < 0.001 | 0.8857 p < 0.001 | --- | |
| RS | | | | 0.9970 p < 0.001 | 0.7175 p < 0.001 | --- | --- | 0.4769 p < 0.05 | --- | 0.7097 p < 0.001 | 0.9818 p < 0.001 | 0.9860 p < 0.001 | 0.9837 p < 0.001 | 0.6716 p < 0.001 | --- | --- | 0.9119 p < 0.001 | 0.7684 p < 0.001 | --- | 0.9439 p < 0.001 | 0.9465 p < 0.001 | 0.9655 p < 0.001 | 0.7688 p < 0.001 | --- | --- | 0.9133 p < 0.001 | 0.9019 p < 0.001 | --- | |
| Si | | | | | 0.9317 p < 0.001 | --- | --- | 0.5156 p < 0.05 | --- | 0.7330 p < 0.001 | 0.9850 p < 0.001 | 0.9839 p < 0.001 | 0.9811 p < 0.001 | 0.6758 p < 0.001 | --- | --- | 0.9024 p < 0.001 | 0.7779 p < 0.001 | --- | 0.9368 p < 0.001 | 0.9562 p < 0.001 | 0.9641 p < 0.001 | 0.7488 p < 0.001 | --- | --- | 0.8983 p < 0.001 | 0.8962 p < 0.001 | --- | |
| O ₂ Dis | | | | | | --- | --- | 0.5188 p < 0.05 | --- | 0.7282 p < 0.001 | 0.7410 p < 0.001 | 0.6751 p < 0.001 | 0.6910 p < 0.001 | 0.5971 p < 0.01 | 0.4482 p < 0.05 | --- | 0.6381 p < 0.001 | 0.5844 p < 0.01 | --- | 0.7030 p < 0.001 | 0.7302 p < 0.001 | 0.7160 p < 0.001 | 0.5611 p < 0.01 | --- | --- | 0.6417 p < 0.001 | 0.6147 p < 0.001 | --- | |
| CO ₂ | | | | | | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Calab | | | | | | | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | -0.4458 p < 0.05 | --- | --- | --- | -0.4586 p < 0.05 | --- |
| NO ₂ ⁻ | | | | | | | | --- | --- | 0.5331 p < 0.05 | 0.4683 p < 0.05 | 0.5028 p < 0.05 | 0.4933 p < 0.05 | 0.5597 p < 0.05 | 0.4678 p < 0.05 | --- | --- | --- | --- | --- | 0.5785 p < 0.01 | 0.4971 p < 0.05 | --- | --- | 0.5565 p < 0.05 | --- | --- | --- | |
| NO ₃ ⁻ | | | | | | | | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| NH ₄ ⁺ | | | | | | | | | | --- | 0.7287 p < 0.001 | 0.7546 p < 0.001 | 0.6775 p < 0.001 | 0.5538 p < 0.05 | --- | --- | 0.5983 p < 0.01 | 0.5433 p < 0.05 | --- | 0.6562 p < 0.001 | 0.7294 p < 0.001 | 0.6925 p < 0.001 | 0.6639 p < 0.001 | --- | --- | 0.5674 p < 0.01 | 0.5976 p < 0.01 | --- | |
| CdT | | | | | | | | | | | --- | 0.9647 p < 0.001 | 0.9712 p < 0.001 | 0.6825 p < 0.001 | --- | --- | 0.8596 p < 0.001 | 0.7746 p < 0.001 | --- | 0.9340 p < 0.001 | 0.9518 p < 0.001 | 0.9415 p < 0.001 | 0.7810 p < 0.001 | --- | --- | 0.8757 p < 0.001 | 0.9093 p < 0.001 | --- | |
| CuT | | | | | | | | | | | | --- | 0.9775 p < 0.001 | 0.6586 p < 0.001 | --- | --- | 0.8858 p < 0.001 | 0.7667 p < 0.001 | --- | 0.9397 p < 0.001 | 0.9496 p < 0.001 | 0.9664 p < 0.001 | 0.7694 p < 0.001 | --- | --- | 0.8718 p < 0.001 | 0.8926 p < 0.001 | --- | |
| CrT | | | | | | | | | | | | | --- | 0.6429 p < 0.001 | --- | --- | 0.8936 p < 0.001 | 0.7542 p < 0.001 | --- | 0.9318 p < 0.001 | 0.9253 p < 0.001 | 0.9707 p < 0.001 | 0.7378 p < 0.001 | --- | --- | 0.8981 p < 0.001 | 0.8860 p < 0.001 | --- | |
| CoT | | | | | | | | | | | | | | --- | --- | --- | 0.6012 p < 0.001 | 0.6826 p < 0.001 | --- | 0.6626 p < 0.001 | 0.6717 p < 0.001 | 0.6706 p < 0.001 | 0.7426 p < 0.001 | --- | --- | 0.5398 p < 0.05 | 0.7260 p < 0.05 | --- | |
| FeT | | | | | | | | | | | | | | | --- | 0.7356 p < 0.001 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.6031 p < 0.001 | 0.8543 p < 0.001 | --- | --- | --- | |
| MnT | | | | | | | | | | | | | | | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.7018 p < 0.001 | --- | --- | --- | |
| NiT | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.9165 p < 0.001 | 0.7459 p < 0.001 | --- | --- |
| PbT | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.6309 p < 0.001 | 0.9249 p < 0.001 | --- |
| ZnT | | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0.8719 p < 0.001 |
| CdD | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | 0.8959 p < 0.001 | 0.9095 p < 0.001 | 0.7768 p < 0.001 | --- | --- | 0.8619 p < 0.001 | 0.9153 p < 0.001 | --- | |
| CoD | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | 0.9192 p < 0.001 | 0.7163 p < 0.001 | --- | --- | 0.7564 p < 0.001 | 0.8694 p < 0.001 | --- | |
| CrD | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | 0.7419 p < 0.001 | --- | --- | 0.8811 p < 0.001 | 0.8892 p < 0.001 | --- | |
| CuD | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | --- | --- | 0.6947 p < 0.001 | 0.8301 p < 0.001 | --- | |
| FeD | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | 0.7395 p < 0.001 | --- | --- | --- | |
| MnD | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | --- | --- | --- | |
| NiD | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | --- | 0.8804 p < 0.001 | --- | |
| PbD | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | --- | --- | |
| ZnD | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | --- | |

TABLA LXXIV: MATRIZ DE CORRELACION REFERENTE AL MUESTREO DE MAYO-92

| | pH | Ca | Mg | Na | Cl ₂ | CO ₃ | CaMg | NO ₃ ⁻ | NO ₂ ⁻ | NH ₄ ⁺ | CdT | CoT | CrT | CuT | FeT | MnT | NiT | PbT | ZnT | CdD | CoD | CrD | CuD | FeD | MnD | NiD | PbD | ZnD | | |
|------------------------------|----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-----|-------------------|-------------------|-------------------|-----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----|
| pH | | 0'9344 p<0'001 | 0'9294 p<0'001 | 0'9319 p<0'001 | 0'6594 p<0'001 | 0'4773 p<0'05 | --- | 0'6628 p<0'005 | --- | --- | 0'9074 p<0'001 | 0'9369 p<0'001 | 0'8674 p<0'001 | --- | --- | --- | 0'8740 p<0'001 | 0'7557 p<0'001 | --- | 0'9233 p<0'001 | 0'9200 p<0'001 | 0'6483 p<0'005 | 0'8072 p<0'001 | --- | --- | 0'9212 p<0'001 | 0'9009 p<0'001 | --- | | |
| Ca | | | 0'9243 p<0'001 | 0'9241 p<0'001 | 0'7091 p<0'001 | 0'4865 p<0'05 | --- | 0'6837 p<0'001 | --- | 0'5083 p<0'05 | 0'9753 p<0'001 | 0'9695 p<0'001 | 0'9163 p<0'001 | --- | --- | --- | 0'9406 p<0'001 | 0'8540 p<0'001 | --- | 0'9604 p<0'001 | 0'9756 p<0'001 | 0'7493 p<0'001 | 0'8271 p<0'001 | --- | --- | 0'9657 p<0'001 | 0'9767 p<0'001 | --- | | |
| Mg | | | | 0'9292 p<0'001 | 0'7018 p<0'001 | 0'4972 p<0'05 | --- | 0'6892 p<0'001 | --- | 0'5146 p<0'05 | 0'9748 p<0'001 | 0'9636 p<0'001 | 0'9252 p<0'001 | --- | --- | --- | 0'9313 p<0'001 | 0'8544 p<0'001 | --- | 0'9520 p<0'001 | 0'9788 p<0'001 | 0'7713 p<0'001 | 0'8352 p<0'001 | --- | --- | 0'9606 p<0'001 | 0'9764 p<0'001 | --- | | |
| Cl ₂ | | | | | 0'6916 p<0'001 | 0'4798 p<0'05 | --- | 0'6791 p<0'001 | --- | 0'5106 p<0'05 | 0'9708 p<0'001 | 0'9665 p<0'001 | 0'9225 p<0'001 | --- | --- | --- | 0'9318 p<0'001 | 0'8527 p<0'001 | --- | 0'9581 p<0'001 | 0'9761 p<0'001 | 0'7715 p<0'001 | 0'8323 p<0'001 | --- | --- | 0'9613 p<0'001 | 0'9750 p<0'001 | --- | | |
| CO ₃ | | | | | | 0'4952 p<0'05 | 0'4497 p<0'05 | 0'7932 p<0'001 | --- | 0'5992 p<0'005 | 0'6929 p<0'001 | 0'6771 p<0'001 | 0'6475 p<0'005 | --- | --- | --- | 0'5580 p<0'01 | 0'6458 p<0'005 | --- | 0'6414 p<0'005 | 0'6966 p<0'001 | 0'5319 p<0'05 | 0'6169 p<0'005 | --- | --- | 0'6389 p<0'005 | 0'6677 p<0'001 | --- | | |
| CaMg | | | | | | | --- | --- | --- | --- | -0'5330 p<0'05 | -0'4427 p<0'05 | -0'5969 p<0'005 | -0'4691 p<0'05 | --- | --- | --- | -0'4568 p<0'05 | --- | --- | -0'4998 p<0'05 | --- | -0'4555 p<0'05 | --- | --- | -0'4381 p<0'05 | -0'4486 p<0'05 | --- | | |
| NO ₃ ⁻ | | | | | | | | 0'5587 p<0'01 | --- | --- | --- | --- | --- | 0'4780 p<0'05 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | |
| NO ₂ ⁻ | | | | | | | | --- | --- | 0'7278 p<0'001 | 0'6392 p<0'005 | 0'6511 p<0'005 | 0'6575 p<0'005 | --- | --- | --- | 0'5426 p<0'05 | 0'6285 p<0'005 | --- | 0'6597 p<0'005 | 0'6947 p<0'001 | 0'6262 p<0'005 | 0'6039 p<0'005 | --- | --- | 0'6042 p<0'005 | 0'6641 p<0'005 | --- | | |
| NH ₄ ⁺ | | | | | | | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | |
| CdT | | | | | | | | | | | 0'4459 p<0'05 | 0'4514 p<0'05 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0'4821 p<0'05 | 0'4907 p<0'05 | 0'6553 p<0'005 | --- | --- | --- | --- | 0'4857 p<0'05 | --- | | |
| CoT | | | | | | | | | | | --- | 0'9405 p<0'001 | 0'9177 p<0'001 | 0'4458 p<0'05 | --- | --- | 0'9192 p<0'001 | 0'8150 p<0'001 | --- | 0'9147 p<0'001 | 0'9571 p<0'001 | 0'6672 p<0'001 | 0'8147 p<0'001 | --- | --- | 0'9134 p<0'001 | 0'9572 p<0'001 | --- | | |
| CrT | | | | | | | | | | | | --- | 0'8815 p<0'001 | --- | --- | --- | 0'9006 p<0'001 | 0'8323 p<0'001 | --- | 0'9558 p<0'001 | 0'9534 p<0'001 | 0'6561 p<0'005 | 0'7596 p<0'001 | --- | --- | 0'9262 p<0'001 | 0'9300 p<0'001 | --- | | |
| CuT | | | | | | | | | | | | | --- | --- | --- | --- | 0'8059 p<0'001 | 0'7452 p<0'001 | --- | 0'8443 p<0'001 | 0'9304 p<0'001 | 0'7813 p<0'001 | 0'8479 p<0'001 | --- | --- | 0'8679 p<0'001 | 0'8780 p<0'001 | --- | | |
| ZnT | | | | | | | | | | | | | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0'6285 p<0'005 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | |
| FeT | | | | | | | | | | | | | | --- | --- | 0'6369 p<0'005 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0'7503 p<0'001 | 0'8462 p<0'001 | --- | --- | --- | --- | |
| MnT | | | | | | | | | | | | | | | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0'5212 p<0'05 | 0'7225 p<0'001 | --- | --- | --- | --- | |
| NiT | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | 0'7610 p<0'001 | --- | 0'9212 p<0'001 | 0'8933 p<0'001 | 0'6200 p<0'005 | 0'7733 p<0'001 | --- | --- | 0'9546 p<0'001 | 0'9052 p<0'001 | --- | | |
| PbT | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | --- | 0'7799 p<0'001 | 0'8637 p<0'001 | 0'6095 p<0'005 | 0'5597 p<0'01 | --- | --- | 0'7696 p<0'001 | 0'8879 p<0'001 | --- | | |
| ZnD | | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 0'7496 p<0'001 | |
| CdD | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | 0'9188 p<0'001 | 0'6675 p<0'001 | 0'8086 p<0'001 | --- | --- | 0'9620 p<0'001 | 0'9376 p<0'001 | --- | | |
| CoD | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | 0'7486 p<0'001 | 0'8003 p<0'001 | --- | --- | --- | 0'9183 p<0'001 | 0'9611 p<0'001 | --- | |
| CrD | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | 0'6989 p<0'001 | --- | --- | --- | 0'6949 p<0'001 | 0'7113 p<0'001 | --- | |
| CuD | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | --- | --- | --- | 0'8521 p<0'001 | 0'7871 p<0'001 | --- | --- |
| FeD | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | 0'8068 p<0'001 | --- | --- | --- | --- | --- |
| MnD | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| NiD | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | --- | 0'9398 p<0'001 | --- | --- |
| PbD | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | --- | --- | --- |
| ZnD | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | --- | --- |

TABLA LXXV: MATRIZ DE CORRELACION REFERENTE AL MUESTREO DE JUNIO-92

| | pH | C ₆₀₋₈₀ | Mn | S _D | CO ₂ H ₂ O | CO ₂ | OrthoP | NO ₃ ⁻ | NO ₂ ⁻ | NH ₄ ⁺ | CrT | CoT | CrT | CoT | FeT | MnT | NiT | PbT | ZnT | CdD | CoD | CrD | CuD | FcD | MnD | NiD | PbD | ZnD | |
|------------------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------------------|-----------------|--------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----|-----|---------------------|---------------------|---------------------|-----|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| pH | 7.9 p < 0.001 | 0.0323 p < 0.001 | 0.0164 p < 0.001 | 0.0164 p < 0.001 | - | - | - | - | - | - | 0.9486 p < 0.001 | 0.9316 p < 0.001 | 0.8316 p < 0.001 | - | - | - | 0.8220 p < 0.001 | - | - | 0.9435 p < 0.001 | 0.7421 p < 0.001 | - | 0.7052 p < 0.001 | - | - | 0.8525 p < 0.001 | 0.9022 p < 0.001 | - | |
| C ₆₀₋₈₀ | - | 0.0917 p < 0.001 | 0.0990 p < 0.001 | - | - | - | - | - | - | - | 0.9723 p < 0.001 | 0.9675 p < 0.001 | 0.9105 p < 0.001 | - | - | - | 0.8432 p < 0.001 | - | - | 0.9593 p < 0.001 | 0.8412 p < 0.001 | - | 0.6590 p < 0.001 | - | - | 0.8773 p < 0.001 | 0.9339 p < 0.001 | - | |
| Mn | - | - | 0.0991 p < 0.001 | - | - | - | - | - | - | - | 0.9771 p < 0.001 | 0.9622 p < 0.001 | 0.9060 p < 0.001 | - | - | - | 0.8309 p < 0.001 | - | - | 0.9627 p < 0.001 | 0.8390 p < 0.001 | - | 0.6462 p < 0.001 | - | - | 0.8596 p < 0.001 | 0.9362 p < 0.001 | - | |
| NO ₃ ⁻ | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.9745 p < 0.001 | 0.9643 p < 0.001 | 0.9113 p < 0.001 | - | - | - | 0.8324 p < 0.001 | - | - | 0.9589 p < 0.001 | 0.8465 p < 0.001 | - | 0.6385 p < 0.001 | - | - | 0.8652 p < 0.001 | 0.9377 p < 0.001 | - | |
| CO ₂ | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| OrthoP | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| NO ₂ ⁻ | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| NO ₂ ⁻ | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| NH ₄ ⁺ | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| CrT | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.9614 p < 0.001 | 0.8746 p < 0.001 | - | - | - | 0.8028 p < 0.001 | - | - | 0.9674 p < 0.001 | 0.8635 p < 0.001 | - | 0.6273 p < 0.001 | - | - | 0.8470 p < 0.001 | 0.9096 p < 0.001 | - | |
| CoT | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.8404 p < 0.001 | - | - | - | 0.8837 p < 0.001 | - | - | 0.9687 p < 0.001 | 0.7930 p < 0.001 | - | 0.6859 p < 0.001 | - | - | 0.8848 p < 0.001 | 0.8730 p < 0.001 | - | |
| CrT | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.7649 p < 0.001 | 0.4559 p < 0.05 | - | 0.8573 p < 0.001 | 0.8570 p < 0.001 | - | 0.5907 p < 0.001 | - | - | 0.7779 p < 0.001 | 0.9292 p < 0.001 | - | |
| CoT | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.6248 p < 0.001 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.7049 p < 0.001 |
| FeT | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.6097 p < 0.001 | - | - | - | - | - | - | 0.6643 p < 0.001 | - | - | - | - | - | - |
| MnT | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.4513 p < 0.05 | 0.7117 p < 0.001 | - | - | - | - |
| NiT | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.8671 p < 0.001 | 0.6677 p < 0.001 | - | 0.6646 p < 0.001 | - | - | 0.9140 p < 0.001 | 0.7875 p < 0.001 | - |
| PbT | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.5221 p < 0.05 | - | - | - | 0.6173 p < 0.001 |
| ZnT | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.7415 p < 0.001 |
| CdD | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.8137 p < 0.001 | - | 0.6444 p < 0.001 | - | - | 0.8671 p < 0.001 | 0.9053 p < 0.001 | - | |
| CoD | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| CrD | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| CuD | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| FcD | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| MnD | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| NiD | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| PbD | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| ZnD | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

5. * DISCUSSION *

5. DISCUSION.

Se ha estructurado este bloque en dos apartados: por una parte los parámetros y por otra de las matrices de correlación. En el primer caso, se estudiará el comportamiento de cada parámetro en el conjunto del año. En el segundo caso, se analizarán las relaciones existentes entre los distintos parámetros considerados.

5.1. DISCUSION POR PARAMETROS.

Este capítulo se ha abordado para cada parámetro siguiendo el siguiente esquema:

- Intervalo de concentración o nivel entre el que se encontró cada parámetro a lo largo del periodo estudiado.

- Ocasiones en las que se alcanzó y/o superó el nivel guía y/o la concentración máxima permitida, indicados por la legislación vigente para un agua potable de consumo público (R.D. 1138/1990) (BOE, 1990).

- Su evolución a lo largo del río, según los contenidos medio por puntos, examinando sus causas.

- Zonas en las que se divide el río en función del contenido mostrado por el parámetro en cuestión.

- Variaciones sufridas entre los niveles observados de ese parámetro a lo largo del río señalando el muestreo que presentó un contenido más homogéneo y el que fue más dispar.

- Evolución de los niveles medio por muestreo a lo largo del año.

- Evolución de los niveles hallados en cada muestreo comparándolos con los observados en el muestreo anterior realizado, por ejemplo: S-91 con respecto a J-91, N-91 con respecto a S-91, etc., examinando así mismo las causas que lo motivan.

- Variaciones sufridas entre los niveles observados de ese parámetro a lo largo del año para cada estación de muestreo, indicando los puntos cuyos contenidos fueron más constantes y los que lo presentaron más variable.

5.1.1. Parámetros físico/químicos. (Tablas II, VI, X, XIV, XVIII, XXII y XXVI).

5.1.1.1. Temperatura ambiental y del agua. (Tablas XXX y XXXI, figuras 1 y 2).

La temperatura ambiental depende primordialmente de la estación del año, de la hora del día, de la altitud y de la latitud.

Las tres primeras causas son las que principalmente inciden en este estudio, las dos primeras por motivos de muestreo y la tercera debido a la situación de los distintos puntos. Las condiciones climáticas y la duración de las horas de luz, diferente en las distintas épocas, nos limitaron la toma de muestras en el sentido de intentar aunar la hora de recogida en todos los meses. Por esta razón, las muestras no se tomaron todas al mismo tiempo, ni tampoco coincidieron las horas de recogida para cada estación de muestreo en cada muestreo realizado, aunque se procuró que así fuese. Las distintas estaciones de muestreo se encuentran a diferente altitud, disminuyendo ésta progresivamente desde el puerto del Manquillo hasta la ciudad de Burgos. Por ello, cabría esperar que en la zona del nacimiento del río las temperaturas fueran más bajas que en la zona de Burgos capital, pero, se puede apreciar que la diferencia es poco marcada, oscilando entre 3-7 °C.

Las temperaturas medidas varían entre 30'2 °C (punto 19 - Ibeas de Juarros en MY-92) ó 30'0 °C (mismo punto, pero en J-91) y 0'0 °C (punto 10 - cola del embalse de Uzquiza en E-92).

Las temperaturas en cada mes de muestreo se mantienen más o menos constantes a lo largo del río, con un coeficiente de variación porcentual alrededor del 20-30%; son excepción el mes de enero, E-92, el más frío, que presentó un coeficiente de variación porcentual del 60'88% debido al alto valor obtenido en el punto 13 (situado a la salida del "tramo ciego" antes de entrar en la villa de Arlanzón) y el mes de septiembre, S-91, el

más cálido, que presentó un coeficiente de variación porcentual de tan sólo un 7'42%.

Las temperaturas ambientales variaron a lo largo del año de esta manera:

E-92 (4'24 °C) < N-91 (8'01 °C) < J-92 (11'85 °C) ≈ M-92
(13'22 °C) < MY-92 (19'87 °C) ≈ J-91 (19'98 °C) < S-91
(25'32 °C)

Se observa que las temperaturas más bajas se alcanzan en invierno y otoño, las intermedias en primavera y las máximas en verano, con la excepción del muestreo realizado en J-92, en el que la temperatura fue más fría que el esperado para esas fechas.

En cuanto a los valores medios de temperatura ambiental encontrados para cada estación de muestreo, se observa que la temperatura ambiental se mantiene bastante constante a lo largo del río, oscilando entre 10'37 °C en el punto 9 (a la salida de Pineda de la Sierra) y 19'80 °C en el punto 19 (Ibeas de Juarros).

Los puntos que presentaron una mayor variación en la temperatura ambiental, a lo largo del año, fueron los n° 9 (a la salida de Pineda de la Sierra) y 10 (cola del embalse de Uzquiza) con unos coeficientes de variación porcentual de 74'89% y 74'48% respectivamente. Esto es debido a que en estos puntos se muestreaba, por regla general, a última hora del día, cuando las

variaciones de temperatura son más bruscas entre los distintos meses del año. El punto que menor variación presentó fue el n° 13 (salida del "tramo ciego"), debido a que es un lugar bastante resguardado y soleado, y, además, se muestreaba a las horas centrales del día, por lo que en las estaciones más frías la temperatura encontrada en este punto es de las más elevadas (E-92, N-91, M-92).

Si consideramos los datos aportados por el Ministerio de Agricultura (1977) respecto a la temperatura ambiental en la zona de muestreo (cuadro n° 2), se observa que el mes más cálido en nuestro estudio fue S-91, con una temperatura media de 25'32 °C, bastante más elevada que la reseñada por el Ministerio, que fue de 21'00 °C en el mes más cálido. En lo que se refiere al mes más frío, en nuestro caso E-92 con un valor medio de 4'24 °C (Tabla XXX), se encuentra un valor más concordante con el señalado por el Ministerio, que cita una temperatura media del mes más frío entre -4 y 4 °C.

En cuanto a los valores suministrados por el Instituto de Meteorología (1992) (figuras I-IV), las temperaturas ambientales medidas en los muestreos realizados en J-91, S-91, M-92 y MY-92 fueron superiores a la temperatura media mensual recogida para dichos meses.

La temperatura del agua, como ya se comentó en el capítulo 2.2., depende fundamentalmente de la temperatura ambiental, pero también de la hora del día. Si la toma de muestra se realiza en

las primeras horas, el agua no ha absorbido por completo la radiación calorífica, mientras que si se realiza a las horas centrales, sí se ha producido. Este hecho se traduce en que las diferencias de temperatura entre el agua y el medio ambiente son más o menos grandes (CATALAN, 1981).

En los muestreos realizados se observa generalmente que la temperatura del agua es inferior a la temperatura ambiental. De manera esporádica este comportamiento se invierte en aquellos puntos de muestreo en donde la toma de muestra se efectuó en el ocaso del día (puntos 9 y 10 de J-91, punto 9 de M-92, y puntos 9 y 13 de MY-92), o en los muestreos realizados en N-91, E-92 y J-92, que alcanzaron los valores de temperatura ambiental más bajos del año; este comportamiento es debido al mayor calor específico del agua.

De manera análoga a la temperatura ambiental, la temperatura del agua se mantiene relativamente constante a lo largo del tramo del río, aumentando de forma paulatina a medida que sus aguas descienden hacia Burgos. Las estaciones de muestreo con un caudal mayor, como los puntos 7 (fuente de Pineda de la Sierra), 11 (salida del embalse de Uzquiza) y 14 (manantial de Arlanzón), y/o cuyas aguas están poco soleadas presentan una temperatura (del agua) inferior a las estaciones próximas, debido a que no les da tiempo a caldearse tanto. Se pueden diferenciar dos zonas divididas por la presencia del "tramo ciego", la primera constituida desde el nacimiento hasta el "tramo ciego" (puntos nº 1 a 12) en la que la temperatura del agua es más pequeña y la

segunda que abarca desde la salida del "tramo ciego" hasta Burgos (puntos 13 a 21), donde la temperatura es mayor, unos 4-5 °C.

Las temperaturas halladas varían entre los 0 °C en los puntos 10 y 11 (embalse de Uzquiza) en E-92 y 22 °C en el punto 10 (cola del embalse de Uzquiza) en S-91.

Las temperaturas en cada mes de muestreo se mantienen más o menos constantes a lo largo del río, con un coeficiente de variación porcentual alrededor del 20-30%, a excepción del mes de E-92, el más frío, que presentó un coeficiente de variación porcentual de 81'06% y del mes de S-91, el más cálido, que presentó un coeficiente de variación porcentual de 13'90%. Este comportamiento es semejante al encontrado para la temperatura ambiental.

La temperatura del agua osciló a lo largo del año así:

E-92 (2'98 °C) < M-92 (6'68 °C) ≈ N-91 (7'79 °C) < J-92
(10'74 °C) < MY-92 (12'88 °C) ≈ J-91 (13'12 °C) < S-91
(16'16 °C)

Este comportamiento cabía esperarse, siendo las temperaturas más frías en invierno, las intermedias en primavera y otoño, y las más cálidas en verano. Debido a su calor específico, el agua está más protegida que el aire de los cambios bruscos del clima, típicos de los meses de primavera, en esta región.

Las temperaturas medias del agua para cada estación de muestreo, durante el año, oscilan entre 7'19 °C (punto n° 7 - fuente de Pineda de la Sierra) y 13'29 °C (punto n° 19 - Ibeas de Juarros), manteniéndose bastante constantes a lo largo del río. En casi todas las estaciones de muestreo, el coeficiente de variación porcentual se encuentra en torno al 50%. Los puntos que presentaron una mayor variación fueron los puntos 9, 10 y 11 (Pineda de la Sierra - embalse de Uzquiza) con un coeficiente de variación porcentual alrededor del 65%, debido a que en estos lugares se muestreaba en las últimas horas del día. Los puntos de menor variación fueron los puntos 15 (cauce de regadío) y 18 (2° punto de vertido de los lodos de la planta potabilizadora) con un coeficiente de variación porcentual de un 26%.

5.1.1.2. pH. (Tabla XXXII, figura 3).

Los valores de pH encontrados varían entre 5'2 (punto n° 1 - nacimiento del río en S-91) y 8'9 (punto n° 20 - San Medel de Juarros en E-92), ambos valores situados fuera del intervalo guía, entre 6'5 y 8'5, recogido en el R.D. 1138/1990 (BOE, 1990). Existen más puntos de muestreo que se encuentran fuera de dicho intervalo: puntos 1, 2, 5, 6, 7, 9 y 10 (desde el nacimiento hasta la cola del embalse de Uzquiza) en N-91 y el punto 20 (San Medel de Juarros), durante todos los muestreos realizados en 1992.

Se debe indicar que los valores de pH medidos son los que normalmente aparecen en las aguas naturales (CATALAN, 1981). Se

constata que el pH va aumentando desde el nacimiento del río en su discurrir hacia la ciudad de Burgos, a excepción del encontrado en el muestreo de J-91, donde el pH se comporta de manera inversa, debido a la tala abusiva de un bosque de hayas en las proximidades del nacimiento, en esas fechas.

En líneas generales, se pueden diferenciar 4 zonas o tramos en el río en función de los valores medios por puntos de pH observados (tabla XXXII). Una primera zona, constituida únicamente por el nacimiento del río (punto 1), donde el río muestra pH ligeramente ácido (6'99). La segunda zona llega hasta el "tramo ciego" (puntos 2-12), en la que el pH es neutro o muy próximo a él (7'00-7'41). Esto es debido a que en esta zona el terreno es mayoritariamente silíceo, aportando a las aguas un cierto grado de acidez (HURBULT y KLEIN, 1988; INSTITUTO GEOLOGICO Y MINERO DE ESPAÑA, 1978). La tercera zona comprende desde la salida del "tramo ciego" hasta Ibeas de Juarros (puntos 13-19), en donde el pH pasa a ser ligeramente alcalino (7'41-7'76), debido primordialmente a la naturaleza caliza del terreno (HURBULT y KLEIN, 1988; INSTITUTO GEOLOGICO Y MINERO DE ESPAÑA, 1978). La cuarta zona comprende las dos últimas estaciones de muestreo (puntos 20 y 21) correspondientes a San Medel de Juarros y Fuentes Blancas. Dichos puntos muestran pH claramente alcalinos (8'01-8'14), que en la mayoría de los casos rozan o sobrepasan el límite superior del intervalo guía recogido en el R.D. 1138/1990 (BOE, 1990). Esto es debido a que en esta zona empiezan a aparecer las primeras fábricas, provocando ese aumento del pH de

forma artificial al verter sus aguas residuales (CATALAN, 1981; ESTRADA, 1986).

El pH se mantiene más o menos constante a lo largo del río para todos los muestreos realizados, obteniéndose unos coeficientes de variación porcentual inferiores al 10%, siendo los muestreos de J-91 y E-92 los que presentan menor variación, con unos coeficientes de variación porcentual de 4'03% y 3'09% respectivamente.

El pH presenta un comportamiento muy llamativo a lo largo del año. En invierno las aguas presentan un marcado carácter alcalino; disminuyendo éste a medida que transcurre el año, llegando a valores neutros en el verano, para tener un ligero carácter ácido en otoño. Este comportamiento fue también observado en otro estudio anterior sobre estas mismas aguas (OLIVES, 1993) así como en las aguas del río Nilo por LASHEEN (1987). A continuación se presenta la oscilación del pH a lo largo del año:

**N-91 (6'75) < S-91 (7'03) < MY-92 (7'31) ≈ J-92 (7'45) ≈
J-91 (7'50) < M-92 (7'75) < E-92 (8'13)**

Este comportamiento puede explicarse de la siguiente manera: en otoño se produce la caída masiva de las hojas de los árboles, las cuales al descomponerse junto con otros restos vegetales por medio de los procesos de humificación y mineralización producen

una acidificación del suelo (figura XV) (DUCHAUF0UR, 1984; KONONOVA, 1982).

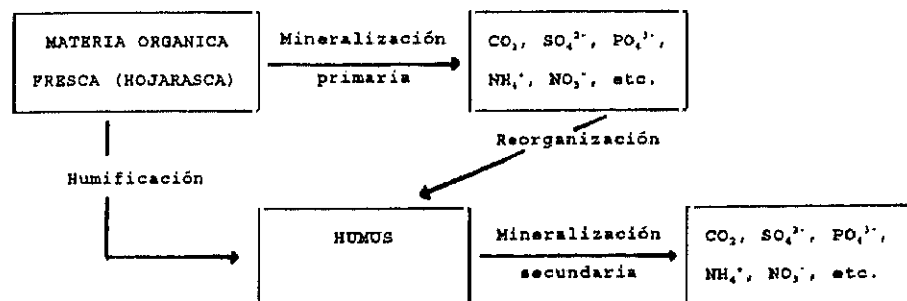


Figura XV: Formación de los humus naturales (DUCHAUF0UR, 1984).

Además en esta época del año, existe un aumento en las precipitaciones que producen un aumento en el CO_2 libre disuelto en el agua al lavar el terreno humificado (müll). KONONOVA (1982) encontró que el pH de un extracto de sustancias húmicas formadas en los primeros estadios de humificación era de 6'6 - 6'7. Todo ello, la desfoliación y el aumento de las precipitaciones, origina un descenso en el pH.

En invierno, la fauna acuática (artrópodos principalmente) ha desaparecido en gran parte, debido a las heladas, y los procesos de descomposición se hallan bastante atenuados por la disminución de temperatura (CATALAN, 1981; DUCHAUF0UR, 1984; KONONOVA, 1982). Esto conlleva una disminución en los procesos de respiración y, por lo tanto, un descenso de los niveles de CO_2

libre produciendo un aumento del pH. Además, en suelos poco ácidos, aireados y ricos en hierro, como sucede en este caso, el proceso de humificación es rápido y origina, de manera indirecta, un aumento en la concentración de calcio, provocando un ascenso en los valores de pH. Esta explicación es corroborada por los niveles de CO_2 libre hallados, recogidos en la tabla XXXVII, donde se observa que la concentración más elevada se encuentra en N-91 (2'92 mg/L) y las más baja en E-92 (0'55 mg/L), siendo intermedios en los otros meses muestreados.

Los valores medios de pH hallados para cada punto de muestreo durante el año varían entre 6'99 (punto 1 - nacimiento del río) y 8'14 (punto 20 - San Medel de Juarros), presentando pequeñas oscilaciones a lo largo del río. Las estaciones de muestreo que mayor variación sufrieron a lo largo del año fueron el nacimiento del río (punto 1 - 14'11%), arroyo Pradillo (punto 5 - 11'40%) y fuente de Pineda de la Sierra (punto 7 - 10'56%). Los puntos en donde el pH se mantuvo más constante fueron el manantial de Arlanzón (punto 14 - 3'77%) e Ibeas de Juarros (punto 19 - 4'88%). Para el resto de las estaciones de muestreo el coeficiente de variación porcentual se halla en torno al 6-7%. Este parámetro es el que permanece más constante tanto a lo largo del río como del año.

5.1.1.3. Conductividad a 20 °C. (Tabla XXXIII, figura 4).

La conductividad varía entre 390'52 $\mu\text{s}.\text{cm}^{-1}$ (punto 21 - Fuentes Blancas en J-91) y 14'04 $\mu\text{s}.\text{cm}^{-1}$ (punto 5 - Arroyo

Pradillo en MY-92). En ninguna ocasión se sobrepasa el nivel guía ($400 \mu\text{s.cm}^{-1}$) recogido en el R.D. 1138/1190 (BOE, 1990).

La conductividad aumenta generalmente a medida que el río recorre camino hacia la ciudad de Burgos, al ir disolviendo el terreno que atraviesa. Los puntos que menor conductividad presentan, es decir cuya mineralización es más pequeña, se encuentran en la cuenca alta del río y son: el arroyo Pradillo (punto 5), ya que recoge las aguas que atraviesan una mina de cobre abandonada y el terreno que recorre es de naturaleza silíceo; la fuente (punto 7) y el canal de desagüe (punto 8) en Pineda de la Sierra, debido a que los vertidos de la población son de poca importancia y el terreno sigue siendo de naturaleza silíceo; el arroyo de Hoyos (punto 2), que presenta una mineralización algo más elevada que el arroyo Pradillo debido a que atraviesa la mina "Carmina" (blenda, galena, pirita y calcopirita), cuya mena no está tan agotada, y el nacimiento del río Arlanzón (punto 1), que presenta una mineralización semejante al arroyo de Hoyos, ya que se encuentra situado próximo a un yacimiento de hierro y la naturaleza del terreno es similar para todos estos puntos (COLCHEN, 1970; IGME, 1978).

La conductividad del río Arlanzón va aumentando a medida que se le van uniendo los citados arroyos (puntos 3 y 6), debido a las cargas minerales que aportan y que atraviesa la población de Pineda de la Sierra (punto 9), debido a sus vertidos urbanos. Posteriormente, al llegar al embalse de Uzquiza (punto 10), casi duplica su contenido mineral, debido a la disolución del terreno

(silíceo-ferruginoso), al salir del embalse (punto 11), en la mayoría de los muestreos, en vez de diluirse el contenido mineral, como era de suponer, sigue aumentando por la presencia de la calicata de manganeso presente en el fondo del citado embalse.

Antes de sumergirse en el "tramo ciego" (punto 12), se produce otro incremento en su carga mineral por los aportes de aguas residuales procedentes de Villasur de Herreros. Cuando emerge de nuevo a la luz (punto 13), la conductividad ha sufrido un incremento muy drástico a consecuencia del cambio de naturaleza del terreno (Cretácico, rico en margas y calizas) (IGME, 1978), que es mucho más fácilmente atacable.

Las aguas que fluyen del manantial (punto 14) también sufren un aumento en la conductividad, pero no es tan acusado como el antedicho, y las aguas del cauce de regadío (punto 15) presentan una mineralización semejante a la mostrada por el manantial. Después de atravesar la villa de Arlanzón (punto 16), disminuye ligeramente la mineralización debido al efecto de dilución producido al unirse las aguas del manantial con las del río Arlanzón, y al atravesar la zona de vertido de la planta potabilizadora (puntos 17 y 18) no se ve modificada de manera apreciable su mineralización. Sin embargo, en los 3 puntos finales (19 - Ibeas de Juarros, 20 - San Medel de Juarros y 21 - Fuentes Blancas) la carga mineral del río sufre otro fuerte aumento llegando a $301'24 \mu\text{s.cm}^{-1}$, debido al vertido de aguas residuales urbanas e industriales, así como a la disolución del

terreno atravesado (Mioceno, rico en calizas y margas yesíferas) (IGME, 1978).

En el río se pueden diferenciar 3 zonas en función de la conductividad mostrada y según la clasificación de ESTRADA (1986): la primera zona, constituida desde el nacimiento hasta el "tramo ciego" (puntos 1-12), presenta una *mineralización muy débil* ($< 100 \mu\text{s.cm}^{-1}$); la segunda zona abarca desde el "tramo ciego" hasta Ibeas de Juarros (puntos 14-18), la cual presenta una *mineralización débil* ($100-200 \mu\text{s.cm}^{-1}$); la tercera zona comprende desde Ibeas de Juarros hasta Fuentes Blancas (puntos 19-21) junto con el punto situado a la salida del "tramo ciego" (punto 13), donde la *mineralización es medio acentuada* ($200-333 \mu\text{s.cm}^{-1}$)

El punto 21 (Fuentes Blancas) en dos ocasiones, J-91 y MY-92, presentó una *mineralización media* ($> 333 \mu\text{s.cm}^{-1}$).

En el muestreo realizado en S-91, la conductividad no superó la *mineralización débil* ($< 200 \mu\text{s.cm}^{-1}$). Además, este mes fue el que menor variación de conductividad experimentó entre los distintos puntos de muestreo, con un coeficiente de variación porcentual de 70'01%, mientras que para el resto de los muestreos realizados estuvo alrededor del 95% .

Los valores medios de conductividad oscilaron a lo largo del año de la siguiente manera:

S-91 (66'91 $\mu\text{s.cm}^{-1}$) < M-92 (85'56 $\mu\text{s.cm}^{-1}$) \approx E-92 (88'91 $\mu\text{s.cm}^{-1}$) < N-91 (96'14 $\mu\text{s.cm}^{-1}$) \approx J-92 (97'90 $\mu\text{s.cm}^{-1}$) < MY-92 (106'05 $\mu\text{s.cm}^{-1}$) \approx J-91 (108'57 $\mu\text{s.cm}^{-1}$)

Se puede observar que la conductividad varía acorde con la temperatura del agua, ya que el aumento de temperatura favorece la disolución de las sales así como una mayor evaporación, con lo que disminuye el caudal del río, produciendo una mayor concentración del contenido mineral y, por tanto, un aumento en los valores de conductividad (CATALAN, 1981).

Existe una excepción en el muestreo realizado en S-91, en el cual se encontraba la temperatura media del agua mayor del año y, sin embargo, la conductividad media es la más pequeña. Esto es debido a que durante este periodo hubo que vaciar el embalse del Arlanzón para poder reparar su presa; por ello, el caudal se vio incrementado (cuadro nº 1) y la carga mineral diluida con respecto al muestreo anterior (J-91). Se distinguen dos zonas en el río, durante este muestreo, que presentan un comportamiento diferente que corroboran lo anteriormente expuesto. La primera zona abarca desde el nacimiento del río Arlanzón hasta la salida de Pineda de la Sierra (puntos 1-9), donde la conductividad (35'68 - 39'98 $\mu\text{s.cm}^{-1}$) (tablas VI, XXXIII) presenta los valores máximos del año en dichas estaciones de muestreo, salvo los puntos 5 y 7. En esta primera zona se hace sentir el efecto de la alta temperatura produciendo la concentración de la carga mineral. La segunda zona comprende desde la cola del embalse de Uzquiza hasta Fuentes Blancas (puntos 10-21), todos ellos

situados detrás del embalse del Arlanzón. En esta zona, la conductividad ($50'30 - 201'18 \mu\text{s.cm}^{-1}$) (tablas VI, XXXIII) presenta los valores mínimos del año para estas estaciones de muestreo, a excepción de los puntos 10, 11 y 14. Como se puede observar, en esta zona el efecto predominante fue la gran dilución del contenido mineral a consecuencia del vaciado del primer embalse del río.

En los restantes muestreos también se diferencian dos zonas de distinto comportamiento con respecto al muestreo anterior. En el muestreo de N-91 (tablas X, XXXIII), la primera zona abarca desde el nacimiento hasta la cola del embalse de Uzquiza (puntos 1-10) y presenta una conductividad ($23'00 - 42'87 \mu\text{s.cm}^{-1}$) inferior a la obtenida en S-91 ($35'68 - 50'30 \mu\text{s.cm}^{-1}$) como consecuencia de la disminución de temperatura y al aumento de las precipitaciones; la segunda zona comprende desde la salida del embalse hasta Fuentes Blancas (puntos 11-21) y presenta una conductividad ($50'44 - 296'56 \mu\text{s.cm}^{-1}$) superior a la de S-91 ($46'42 - 201'18 \mu\text{s.cm}^{-1}$) debido a que existe un mayor control del caudal en la presa de Uzquiza.

En E-92 (tablas XIV, XXXIII), la primera zona comprende desde el nacimiento hasta Ibeas de Juarros (puntos 1-19, excepto el n° 13) donde la conductividad disminuye ($20'53 - 173'57 \mu\text{s.cm}^{-1}$) por idénticas razones que en el muestreo anterior y la segunda zona consta únicamente de tres puntos: salida del "tramo ciego", San Medel de Juarros y Fuentes Blancas (13, 20 y 21

respectivamente), donde la conductividad aumenta (283'65, 245'54 y 309'04 $\mu\text{s.cm}^{-1}$).

En M-92 (tablas XVIII, XXXIII), la primera zona abarca hasta la salida del embalse (puntos 1-11) junto con la salida del "tramo ciego" (punto 13) y presenta valores de conductividad ligeramente superiores a los encontrados en E-92 (22'33 - 47'09 $\mu\text{s.cm}^{-1}$ y 296'11 $\mu\text{s.cm}^{-1}$ por 20'53 - 44'98 $\mu\text{s.cm}^{-1}$ y 283'65 $\mu\text{s.cm}^{-1}$) motivado por el ligero aumento de las temperaturas ambiente y del agua; la segunda zona comprende el resto de las estaciones (puntos 12 y 14-21) donde la conductividad disminuye ligeramente (54'37 $\mu\text{s.cm}^{-1}$ y 87'38 - 275'72 $\mu\text{s.cm}^{-1}$ por 56'09 $\mu\text{s.cm}^{-1}$ y 89'96 - 309'04 $\mu\text{s.cm}^{-1}$) lo que está provocado por el comienzo del deshielo y el aumento de las precipitaciones en forma de lluvia que aumentan el caudal del río diluyendo su contenido.

En MY-92 (tablas XXII, XXXIII), las dos zonas son semejantes a las halladas en S-91. La primera zona (puntos 1-9) presenta una conductividad (19'56 - 22'52 $\mu\text{s.cm}^{-1}$) inferior a la mostrada en M-92 (22'33 - 29'13 $\mu\text{s.cm}^{-1}$) lo que se debió a la dilución causada por la culminación del deshielo. El punto de muestreo 13 (salida del "tramo ciego"), al igual que en los dos muestreos anteriores, también presenta un comportamiento distinto al de los puntos más cercanos; la conductividad observada en este punto (281'53 $\mu\text{s.cm}^{-1}$) es menor a la presentada en M-92 (296'11 $\mu\text{s.cm}^{-1}$). Es de destacar para esta estación de muestreo que los contenidos minerales máximos se recogen entre E-92 y MY-92, siendo el máximo en M-92. Ello es debido a que el caudal durante dichos muestreos,

en dicho punto, fue el más pequeño, pues el agua estaba remansada. La segunda zona (puntos 10-21, excepto el 13) muestran una conductividad ($49'85 - 341'54 \mu\text{s.cm}^{-1}$) francamente superior a la hallada en M-92 ($36'40 - 275'72 \mu\text{s.cm}^{-1}$) debido al aumento de las temperaturas ambiente y del agua y al bajo número de precipitaciones.

En J-92 (tablas XXVI, XXXIII), las dos zonas son semejantes a las descritas para S-91 y MY-92 y su comportamiento es igual al descrito para S-91. Los valores de conductividad ($21'55 - 23'29 \mu\text{s.cm}^{-1}$) en la primera zona (puntos 1-9) son ligeramente superiores a los de MY-92. La segunda zona (puntos 10-21) muestra una conductividad inferior ($35'23 - 294'15 \mu\text{s.cm}^{-1}$) causada por las bajas temperaturas y el aumento del número de precipitaciones acaecidos en este mes, tal y como se puede observar en las figuras I-IV.

Los valores de conductividad recogidos para cada estación de muestreo a lo largo del año se mantienen bastante constantes, con coeficiente de variación porcentual de alrededor del 20%, siendo los puntos 11 (salida del embalse) y 12 (punto situado justo antes del "tramo ciego") los que menor variación presentaron, con unos coeficientes de variación porcentual del 3'54% y 8'63% respectivamente. El punto 13 (salida del "tramo ciego") es el que mayor oscilación mostró, con un 35'06%, ocasionado por la variación sufrida en su caudal a lo largo del año.

5.1.1.4. Residuo seco a 180 °C. (Tabla XXXIV, figura 5)

La carga mineral osciló entre 22'40 mg/L (punto 5 - arroyo Pradillo en MY-92) y 317'80 mg/L (punto 21 - Fuentes Blancas en J-91), valores muy alejados del contenido máximo permitido para un agua potable (1500 mg/L) recogido en el R.D. 1138/1990 (BOE, 1990). Unicamente en dos ocasiones se superaron los 300 mg/L, una la ya mencionada en J-91 para el punto n° 21 y la otra en el mismo punto, pero en el muestreo de MY-92.

El residuo seco presenta un comportamiento muy semejante al descrito para la conductividad en el apartado 5.1.1.3. tanto en sus variaciones estacionales como en sus variaciones a lo largo del curso del río, como se puede observar si se comparan las figuras 4 y 5.

El residuo seco, es decir el contenido mineral que arrastran las aguas del río Arlanzón, aumenta generalmente a medida que el río avanza en su curso, pasando de 36'20 mg/L en el nacimiento (punto 1) a 266'78 mg/L en el último punto, Fuentes Blancas. Este comportamiento se asemeja al de la mayoría de los ríos españoles (CATALAN, 1981; CATALAN y CATALAN, 1987), como por ejemplo: Jarama (TENORIO, 1987) y Adaja (GARCIA PUERTAS y col., 1985). Los puntos que presentan un contenido mineral más pequeño son el arroyo Pradillo (n° 5), la fuente (n° 7) y el canal de desagüe (n° 8) de Pineda de la Sierra, el arroyo de Hoyos (n° 2) y los dos puntos del río Arlanzón anterior y posterior a la confluencia

del arroyo Pradillo (puntos 4 y 6), todos ellos pertenecientes a la cuenca alta del río, como cabía esperar.

Se diferencian tres zonas en el tramo de río estudiado: la primera zona consta de los puntos 1-12 (desde el nacimiento hasta el "tramo ciego"), donde se obtienen los valores más pequeños, inferiores a 56 mg/L (tabla XXXIV); la segunda zona formada por los puntos 13-18 (salida del "tramo ciego" hasta la zona de vertido de la planta potabilizadora de la villa de Arlanzón) que presenta un contenido bastante más elevado, entre 99 y 125 mg/L exceptuando el punto 13 que muestra un contenido mucho más alto (207'13 mg/L) por la gran disolución de sales que ha tenido lugar durante la travesía subterránea; y la tercera zona comprende los tres últimos puntos de muestreo: puntos 19-21 (Ibeas de Juarros a Fuentes Blancas), la cual muestra el mayor contenido mineral junto con el citado punto 13, con un residuo seco entre 184'91 y 266'78 mg/L. Estas zonas coinciden con las descritas en el capítulo dedicado a la conductividad (5.1.1.3.).

Los valores del residuo seco a lo largo del río sufren grandes variaciones, por lo que los coeficientes de variación porcentual son altos, en torno al 83%, siendo el muestreo realizado en S-91, al igual que en el caso de la conductividad, el que menor variación presentó, con un 55'71% .

Los valores medios de residuo seco por muestreo oscilaron a lo largo del año de la siguiente manera:

S-91 (73'37 mg/L) < M-92 (87'47 mg/L) ≈ N-91 (87'92 mg/L)
 ≈ E-92 (90'30 mg/L) < J-92 (96'91 mg/L) ≈ J-91 (100'54 mg/L)
 ≈ MY-92 (103'18 mg/L)

Se trata de un comportamiento bastante similar al descrito para la conductividad, pero en este caso se ha de considerar que el número de precipitaciones ha sido el factor que más influye en las variaciones estacionales sufridas, además de la temperatura del agua y del caudal. Los meses de N-91, E-92, M-92 y J-92 presentan un aporte de agua procedente de las lluvias y/o nevadas superior a las pérdidas producidas por evapotranspiración (figuras I-IV); además se trata de los meses que presentan un menor contenido mineral, exceptuando el muestreo realizado en S-91, en el que su contenido más bajo se debe al vaciado del embalse del Arlanzón; por otra parte, hay que tener en cuenta que la temperatura del agua en estos meses es de las más bajas registradas. Todo ello unido hace que la disolución de sales sea menor y que el caudal se incremente (excepto en E-92 a causa de las heladas) provocando una dilución del contenido mineral.

Sin embargo, en J-91 y MY-92 las precipitaciones fueron muy escasas (figuras I-IV) y, además, la temperatura del agua era elevada (13'12 y 12'88 °C respectivamente, tabla XXXI), con lo cual aumenta la disolución de las sales y el caudal disminuye a causa de la evapotranspiración y, como consecuencia, el contenido mineral se concentra incrementando los valores del residuo seco (CATALAN, 1981; CATALAN y CATALAN, 1987).

En cuanto al muestreo realizado en S-91 (tablas VI, XXXIV), presenta el contenido mineral más pequeño, al igual que ocurría con la conductividad, debido a la gran dilución provocada por el vaciado del embalse del Arlanzón. Se observan dos zonas bien diferenciadas, limitadas por el "tramo ciego", que se comportan de distinta forma comparadas con el muestreo anterior (J-91). En la primera zona (puntos 1-12) el residuo seco es superior (38'30 - 53'15 mg/L en S-91 frente a 36'15 - 49'75 mg/L en J-91) alcanzando en la mitad de los puntos el contenido mineral más elevado del año; este comportamiento es consecuencia de una mayor concentración de la carga mineral producida por el aumento de la temperatura ambiente y las casi nulas precipitaciones. La segunda zona (puntos 13-21) presenta los valores de residuo seco más bajos de todo el año (80'72 - 183'00 mg/L) excepto para dos puntos (14 y 15 - manantial y "cauce de regadío" en la villa de Arlanzón), consecuencia del mencionado vaciado del embalse del Arlanzón.

En el muestreo de N-91 (tablas X, XXXIV) también se diferencian dos zonas; la primera zona consta de los puntos 1-11 (desde el nacimiento hasta la salida del embalse de Uzquiza), donde el contenido mineral (33'55 - 47'72 mg/L) disminuye con respecto a S-91 (38'30 - 51'65 mg/L) por efecto del aumento de las precipitaciones y la disminución de la temperatura. La segunda zona comprende los puntos 12-21 (posterior a Villasur de Herreros y previo al "tramo ciego" hasta Fuentes Blancas), en los que el residuo seco (55'45 - 267'63 mg/L) aumenta, exceptuando los puntos 14 y 15. Esto es debido al mayor control del caudal de

salida del 2° embalse. En este mes el residuo seco se comporta de manera similar a la mostrada por la conductividad, aunque las zonas no coincidan exactamente.

Sin embargo, el muestreo de **E-92** (tablas XIV, XXXIV) presenta un comportamiento distinto al de la conductividad. Se distinguen tres zonas: la primera zona alcanza hasta el "cauce de regadío" (puntos 1-15) en donde, a pesar de que la temperatura del agua sea muy baja, el residuo seco aumenta con respecto a N-91 (43'63 - 94'80 mg/L frente a 33'55 - 93'93 mg/L) provocado por la disminución del caudal, ya que en la cuenca alta el agua estaba helada; la segunda zona comprende los puntos 16 a 20 (pasado Arlanzón hasta San Medel de Juarros), donde el residuo seco disminuye (109'30 - 211'20 mg/L en E-92 frente a 129'18 - 216'70 mg/L en N-91), debido a que la temperatura del agua es inferior a la observada en el muestreo anterior; y la tercera zona que en realidad no es tal ya que consta únicamente del punto 21 (Fuentes Blancas), cuyo residuo seco es más elevado (273'53 mg/L), originado probablemente porque existe una mayor desproporción entre las precipitaciones y la temperatura (figura IV).

El muestreo de **M-92** (tablas XVIII, XXXIV) sí presenta un comportamiento semejante al encontrado en la conductividad, aunque no se diferencian zonas con distinto comportamiento. Se observa un ligero descenso en los valores del residuo seco de manera generalizada en todos los puntos muestreados, salvo los n° 2, 3, 6, 14 y 19, cuyo residuo seco es superior al de E-92, sobre

todo en el punto 19 (Ibeas de Juarros), hecho debido probablemente a una contaminación puntual (en el momento del muestreo, el punto de toma del agua era sitio de paso de maquinaria agrícola pesada). Este ligero descenso está provocado por el aumento de las precipitaciones y el comienzo del deshielo.

El comportamiento del residuo seco en el muestreo de MY-92 (tablas XXII, XXXIV) coincide plenamente con el mostrado por la conductividad en dicho periodo de tiempo. De igual manera, el punto 13 (salida del "tramo ciego") presentó en este muestreo, junto con los dos anteriores, los valores más elevados de residuo seco, originado porque el caudal era mínimo y se produjo una gran concentración del contenido mineral, el cual, como ya se explicó, aumenta de manera drástica tras emerger de su tramo subterráneo.

El muestreo de J-92 (tablas XXVI, XXXIV) también presenta un comportamiento diferente al descrito para la conductividad. Como ocurría en E-92, se distinguen tres zonas. La primera zona abarca hasta la salida del "tramo ciego" (puntos 1-13); en ella el residuo seco (33'20 - 218'80 mg/L) disminuye respecto a los valores observados en MY-92 (34'13 - 252'85 mg/L), lo que estaría ocasionado principalmente por el aumento del número de precipitaciones, las cuales diluyen la carga mineral del río. La segunda zona consta de los puntos 14 a 18, zona de Arlanzón, donde el residuo seco aumenta ligeramente (108'90 - 159'95 mg/L en J-92 frente a 107'35 - 148'30 mg/L en MY-92). Finalmente, la tercera zona comprende los tres últimos puntos de muestreo (puntos 19-21 - Ibeas de Juarros hasta Fuentes Blancas), en la

que el residuo seco nuevamente vuelve a disminuir (191'53 - 270'35 mg/L en J-92 frente a 225'85 - 308'85 mg/L en MY-92), causado por las mismas razones expuestas anteriormente.

Los valores de residuo seco se mantienen bastante constantes a lo largo del año para cada estación de muestreo, mostrando un coeficiente de variación porcentual en torno al 17%. Los puntos que menor variación sufrieron son el n° 12 (punto situado justo antes del "tramo ciego"), n° 15 ("cauce de regadío") y n° 11 (salida del embalse de Uzquiza) con un 6'78%, 6'98% y 7'14% respectivamente, debido a que el caudal en estos puntos se encuentra bastante controlado. Los puntos que mayor variación sufrieron son el n° 3 (tras la unión del arroyo de Hoyos con el río Arlanzón) y el n° 13 (salida del "tramo ciego") con un 45'43% y 33'36% respectivamente.

5.1.1.5. Sólidos disueltos totales. (Tabla XXXV, figura 6)

Este parámetro osciló entre 12'05 mg/L en el punto 5 (arroyo Pradillo) en N-91 y 316'00 mg/L en el punto 21 (Fuentes Blancas) en J-91. Sólo en otra ocasión, en MY-92, se superaron ligeramente los 300 mg/L, en el mismo punto 21 (301'40 mg/L).

Los sólidos disueltos totales presentan un comportamiento similar al descrito para el residuo seco (apartado 5.1.1.4.) y la conductividad (apartado 5.1.1.3.), tanto en sus variaciones a lo largo del río como en las variaciones estacionales, tal y como se puede comprobar, si se comparan las figuras 4, 5 y 6.

Los sólidos disueltos totales aumentan a medida que el río avanza en su curso y se observa cómo la relación sólidos disueltos totales / residuo seco va tornándose hacia la unidad, a medida que se acerca a la ciudad de Burgos, debido a que la proporción de materia en suspensión se hace mínima por la disminución de la pendiente y el aumento de la salinidad (CATALAN y CATALAN, 1987).

Los puntos que menor cantidad de sólidos disueltos presentan son los mismos que en el caso de la conductividad (nºs 5, 7, 8, 1 y 2).

Se diferencian tres zonas en el río Arlanzón según los valores que toma este parámetro (tabla XXXV) y que son idénticas a las descritas para los dos parámetros anteriores. La primera zona consta de los puntos 1 a 12 (hasta el "tramo ciego") con unos valores entre 22'70 y 42'80 mg/L; la segunda zona comprende los puntos 13 a 18 (zona de la villa de Arlanzón) con unos valores entre 89'45 y 108'60 mg/L, excepto el punto 13 (salida del "tramo ciego") que adquiere un valor medio de 194'35 mg/L, provocado por la gran disolución de sales producida en dicho paso subterráneo, y la tercera zona formada por los puntos 19 a 21 (Ibeas de Juarros, San Medel de Juarros y Fuentes Blancas), en donde el contenido de sólidos disueltos totales se hace muy alto (174'36 - 259'35 mg/L).

Al igual que en el caso de los dos parámetros anteriormente descritos, el coeficiente de variación porcentual obtenido en

cada muestreo es muy elevado ($\approx 95\%$), ya que, como se ha visto, existen grandes diferencias en la carga mineral entre la cuenca alta y baja del río. El muestreo de S-91 también es el que presenta la menor variación, con un 74'91% igual que ocurre para el residuo seco y la conductividad.

Los valores medios de sólidos disueltos totales de cada muestreo variaron a lo largo del año así:

$$\begin{aligned} S-91 \text{ (61'57 mg/L)} &< M-92 \text{ (73'17 mg/L)} \approx E-92 \text{ (75'63 mg/L)} \\ &\approx N-91 \text{ (77'20 mg/L)} < J-92 \text{ (86'55 mg/L)} < J-91 \text{ (91'37 mg/L)} \\ &\approx MY-92 \text{ (95'42 mg/L)} \end{aligned}$$

Este comportamiento es semejante al hallado para el residuo seco y se estima que está provocado por las mismas razones anteriores (número de precipitaciones, temperatura del agua y caudal del río).

Las variaciones que se producen de un muestreo a otro son similares a las descritas para el residuo seco (S-91, E-92 y J-92) y la conductividad (N-91 y M-92), habiendo ligeras diferencias en los límites de las zonas descritas. En el muestreo de MY-92 (tablas XXII, XXXV) no se diferencia ninguna zona en el río, existiendo un generalizado ascenso en todas las estaciones de muestreo, salvo en los puntos 5, 6, 8, 9 y 13, pero en líneas

generales su comportamiento es similar a los dos parámetros citados anteriormente.

El comportamiento del punto 13 en los muestreos de E-92, M-92 y MY-92, así como el del punto 19 en M-92 es igual al descrito para residuo seco y conductividad.

El contenido en sólidos disueltos totales para cada estación de muestreo presenta valores bastante constantes a lo largo del año estudiado (tabla XXXV), con unos coeficientes de variación porcentual en torno al 20%. Los puntos que menor variación presentaron fueron el n° 15 ("cauce de regadío"), n° 12 (previo al "tramo ciego") y n° 14 (manantial de Arlanzón), con unos coeficientes de variación porcentual del 7'93%, 11'04% y 11'71% respectivamente; mientras que el punto que mayor variación mostró fue el punto 13 (salida del "tramo ciego"), con un 34'46% .

5.1.1.6. Oxígeno disuelto. (Tabla XXXVI, figura 7)

El oxígeno disuelto varió entre 24'9% en el punto 7 (fuente de Pineda de la Sierra) en el muestreo de N-91 y 173'5% en el punto 18 (2° punto de vertido de la planta potabilizadora de Arlanzón) en el muestreo de E-92. Sólo en siete ocasiones el oxígeno disuelto estuvo por debajo del 75% O₂ de saturación, valor que el R.D. 1338/1990 (BOE, 1990) indica como orientativo de calidad para un agua potable; Este Real Decreto no indica ni nivel guía ni concentración máxima permitida para este parámetro. Esas siete ocasiones, además del punto 7 en N-91, son: punto 15

("cauce de regadío") en S-91 y J-92, punto 9 (salida de Pineda de la Sierra) en N-91, punto 12 (anterior al "tramo ciego") en E-92, y en MY-92 los puntos 2 (arroyo de Hoyos) y 14 (manantial de Arlanzón).

Como se observa, las aguas del río Arlanzón se encuentran prácticamente saturadas e incluso en algunas estaciones de muestreo sobresaturadas de oxígeno disuelto; ello significa que son aguas superficiales no polucionadas y con un gran poder de autodepuración (CATALAN y CATALAN, 1987; ESTRADA, 1986).

Los puntos que presentan un menor contenido de oxígeno son el 14 (manantial de Arlanzón - 76'37%) y el 7 (fuente de Pineda de la Sierra - 86'41%) a consecuencia de que son puntos que están muy poco aireados y, por tanto, no entran tanto en contacto con la atmósfera y, además, al estar un trecho por debajo del suelo, se consume el oxígeno en procesos de oxidación; y el punto 15 ("cauce de regadío" - 86'89%) debido a la numerosa vegetación acuática que puebla su fondo, que consume parte del oxígeno disuelto, y, además, a que se encuentra en un lugar bastante humbrío.

Se diferencian tres zonas, en el tramo estudiado del río, en función de su contenido en oxígeno disuelto (tabla XXXVI): la primera zona abarca desde el nacimiento hasta el "tramo ciego" (puntos 1-12), en la que el agua se encuentra prácticamente saturada (86'41 - 103'92%); la segunda zona comprende los puntos situados en el área de la villa de Arlanzón (puntos 13-18), que

se hallan ligeramente sobresaturados (98'66 - 111'96%), a excepción de los puntos 14 y 15 (76'37% y 86'89% respectivamente); y la tercera zona formada por los tres últimos puntos de muestreo (19-21), los cuales se presentan claramente sobresaturados (96'72 - 121'73%).

Estas zonas coinciden con las descritas para los tres parámetros anteriormente expuestos (conductividad, residuo seco y sólidos disueltos totales). El oxígeno disuelto depende de la mineralización que presente el agua; cuanto mayor sea su contenido mineral menor será la solubilidad del oxígeno y, por tanto, el agua se saturará antes del mismo (CATALAN y CATALAN, 1987).

Las variaciones en el contenido de oxígeno disuelto a lo largo del curso del río para cada muestreo realizado no son muy grandes, con unos coeficientes de variación porcentual en torno al 17%. El muestreo que mantuvo más constante el contenido de oxígeno disuelto, entre sus distintos puntos, fue el realizado en J-92, con tan sólo un 10'66% (tabla XXXVI).

Las variaciones sufridas a lo largo del año para cada punto muestreado tampoco son muy llamativas, con un coeficiente de variación porcentual alrededor del 15%. El punto en el que permaneció más constante el oxígeno disuelto fue el manantial de Arlanzón (n° 14), con un 4'60%, mientras que el que más varió fue la fuente de Pineda de la Sierra (n°7), con un 31'56%, motivado por el contenido tan bajo que se observó en N-91, que fue causado

por el casi imperceptible caudal que fluía en dicho manantial, que no le permitía airearse lo suficiente, como ocurre en los otros muestreos realizados.

El oxígeno disuelto varió a lo largo del año de la siguiente manera:

N-91 (85'84%) < **J-92** (97'71%) ≈ **MY-92** (98'01%) ≈ **J-91** (98'43%) ≈ **M-92** (100'59%) ≈ **E-92** (101'42%) ≈ **S-91** (104'34%)

El oxígeno disuelto se mantiene bastante constante a lo largo de todo el año, próximo a la saturación, no existiendo grandes diferencias entre invierno y verano, lo que suele pasar en la mayoría de los ríos, provocado por las grandes diferencias de temperatura entre una y otra estación; en el estudio realizado la diferencia de temperatura del agua entre verano y invierno es de unos 12 °C, no sobrepasando en ninguna época del año los 23 °C.

En **N-91** se obtuvo el contenido más bajo de oxígeno disuelto, originado por el proceso de descomposición de la materia orgánica caída en otoño en el agua o en sus proximidades (hojas secas y ramitas principalmente) que en los procesos de oxidación consumen gran cantidad de oxígeno.

De todos los factores de los que depende el oxígeno disuelto, son la mineralización de las aguas y la agitación o aireación los que más influencia tienen en este caso (CATALAN, 1981; CATALAN y CATALAN, 1987; ESTRADA, 1986).

5.1.1.7. Anhídrido carbónico libre. (Tabla XXXVII, figura 8)

El anhídrido carbónico libre osciló entre 6'60 mg/L en el punto 21 (Fuentes Blancas) en N-91 y no detectado en varios puntos: n° 19 (Ibeas de Juarros) en J-91 y MY-92; n° 20 (San Medel de Juarros) en todos los muestreos, salvo S-91 y N-91; n° 21 (Fuentes Blancas) en todos los muestreos, excepto S-91, N-91 y E-92, y n° 13 (salida del "tramo ciego") en MY-92.

A la vista de los niveles de dióxido de carbono libre y de oxígeno disuelto observados en estas aguas, se las puede calificar de aguas muy agresivas (JUBERIAS, 1990) que van a someter a un fuerte ataque al terreno atravesado, sobre todo al calizo, que empieza a aparecer de forma predominante en la zona del "tramo ciego", hecho que se pone de manifiesto en los apartados 5.1.1.3., 5.1.1.4. y 5.1.1.5., en los que se describe la mineralización de estas aguas.

Según DREVER (1982), las aguas superficiales no polucionadas y con presencia de Ca^{2+} suficiente se encuentran en equilibrio con el dióxido de carbono atmosférico mostrando un pH \approx 8'2 - 8'4. Esta situación se produce en el río Arlanzón, en su último tramo (puntos 19-21), en donde no se detecta en la mayoría de los casos la presencia de anhídrido carbónico libre.

Con respecto a este parámetro no se distinguen zonas con diferente comportamiento, ya que si se observan los niveles medios de dióxido de carbono libre para cada estación de

muestreo, se puede comprobar que dichos niveles son muy semejantes entre sí, variando entre 0'60 mg/L en el punto 20 (San Medel de Juarros) y 1'94 mg/L en el punto 14 (manantial de Arlanzón). Sin embargo, si se detiene uno en cada muestreo, se puede observar que existen variaciones bastante importantes entre unas estaciones de muestreo y otras, lo que queda reflejado en los coeficientes de variación porcentual, los cuales oscilan alrededor del 50%; el muestreo con mayor variación fue el realizado en MY-92, con un coeficiente de variación porcentual del 95'00%, mientras que el de menor variación fue el de E-92, con un 35'02%.

El contenido en anhídrido carbónico libre a lo largo del año varió del siguiente modo:

E-92 (0'55 mg/L) < J-92 (0'78 mg/L) < M-92 (0'92 mg/L) ≈
 J-91 (0'97 mg/L) < MY-92 (1'14 mg/L) < S-91 (2'39 mg/L) <
 N-91 (2'92 mg/L)

Este parámetro presenta un comportamiento inverso al encontrado en el caso del pH (apartado 5.1.1.2.), ya que el sistema $\text{CO}_2/\text{CO}_3\text{H}^-/\text{CO}_3^{2-}$ regula mayoritariamente la acidez-basicidad de las aguas. Los niveles más pequeños se hallan en invierno, incrementándose a medida que transcurre el año y alcanzando en nivel más elevado en el otoño.

En el muestreo de E-92 (tablas XIV, XXXVII) se encontró el contenido más pequeño, debido a las bajas temperaturas, que

paralizan o disminuyen las reacciones metabólicas de los organismos acuáticos así como el crecimiento microbiológico. Otro factor que influye son las heladas producidas en la cuenca alta del río (puntos 1-10) que disminuyen la superficie de contacto con la atmósfera, decreciendo su disolución. En estos puntos se hallan los niveles más pequeños de todo el año estudiado.

El muestreo de **N-91** (tablas X, XXXVII) presenta el nivel más alto de anhídrido carbónico libre a consecuencia de los ya citados procesos de humificación.

En el muestreo de **S-91** (tablas VI, XXXVII) se observa, en líneas generales, un aumento progresivo del dióxido de carbono libre a medida que el río avanza en su curso, no alcanzándose el equilibrio entre atmósfera y agua en el tramo final, al igual que en N-91; esto se debe a que la mineralización de estas aguas en S-91 era débil a consecuencia del vaciado del embalse del Arlanzón, como ya se comentó anteriormente. La mitad de los puntos situados por detrás de este embalse (puntos 10-21) presentan el contenido más alto del año y son los n° 11, 14, 15, 17, 19 y 20.

En el muestreo de **M-92** (tablas XVIII, XXXVII) destaca el nivel del punto 19 (Ibeas de Juarros - 1'58 mg/L) un poco más elevado con respecto a los más próximos, reflejo de la mencionada contaminación puntual, que también se manifiesta en los otros parámetros estudiados.

Existen marcadas variaciones estacionales en cada punto de muestreo, cuyos coeficientes de variación porcentual oscilan alrededor del 85%, cifras más elevadas que las halladas en cada muestreo. Los puntos que mayor variación sufrieron fueron aquellos en que normalmente (excepto S-91 y N-91) se establece el equilibrio entre el agua y el aire (n° 19-21), con unos coeficientes superiores al 100%. El punto que menos varió a lo largo del año fue el situado antes de la mina de Cu (n° 4), con un 46'59% de coeficiente de variación porcentual.

5.1.2. Parámetros de contaminación. (Tablas III, VII, XI, XV, XIX, XXIII, XXVII)

5.1.2.1. Oxidabilidad al KMnO_4 . (Tabla XXXVIII, figura 9)

La materia orgánica presente en el agua, expresada en función de los miligramos de O_2 por litro necesarios para oxidarla por medio de la ayuda del permanganato potásico, osciló entre 5'72 mg O_2/L en el punto 10 (cola del embalse de Uzquiza) en S-91 y 0'95 mg O_2/L en los puntos 7 y 8 (fuente y canal de desagüe de Pineda de la Sierra) en S-91 y el punto 1 (nacimiento del río Arlanzón) en J-92. La Reglamentación Técnico-Sanitaria para el abastecimiento y control de calidad de las aguas potables de consumo público (R.D. 1138/1190) (BOE, 1990) recoge el nivel guía (2 mg O_2/L) y el nivel máximo permitido (5 mg O_2/L) de este parámetro. En dos ocasiones se superó el nivel máximo permitido, la ya citada del punto 10 en S-91 y el punto 13 (salida del "tramo ciego") en MY-92 con 5'05 mg O_2/L . Sin embargo, el nivel

guía se supera de manera generalizada en todos los puntos y muestreos; en J-91, N-91, M-92 y MY-92 todas las estaciones de muestreo registraron niveles superiores a los 2 mg O₂/L. Estos datos corroboran la afirmación de que estas aguas están muy poco contaminadas. Estos niveles, por encima del nivel guía, son típicos de aguas naturales superficiales que nacen y discurren entre bosques o zonas con tapiz musgoso (CATALAN, 1981), como es este caso.

Si se observan los valores medios para cada punto muestreado, se constata que en todos ellos el nivel medio es superior al guía. El nivel más bajo se halla en el nacimiento del río (punto 1 - 2'08 mg O₂/L), como era de esperar, en donde no existe ningún foco de contaminación. El nivel medio más elevado se encuentra en el punto 10 (cola del embalse de Uzquiza - 4'06 mg O₂/L), como consecuencia de que el agua se remansa y de que existe numerosa vegetación circundante así como materia orgánica en descomposición en su fondo (restos vegetales) y microorganismos acuáticos en elevado número.

Como ya se ha comentado anteriormente, el nacimiento presenta el nivel más bajo. En los arroyos de Hoyos y Pradillo (puntos 2 y 5 respectivamente) la materia orgánica es ligeramente superior, 2'47 y 2'88 mg O₂/L; tras la unión de dichos arroyos el contenido en materia orgánica se incrementa levemente. En Pineda de la Sierra, la fuente y el canal de desagüe muestran un contenido en materia orgánica similar al hallado en el nacimiento del río (puntos 7 - 2'31 mg O₂/L y punto 8 - 2'23 mg O₂/L), lo que

indica que no existe contaminación de importancia. La materia orgánica se ve incrementada ligeramente a la salida de Pineda de la Sierra (punto 9), con 3'13 mg O₂/L, a consecuencia de los vertidos de aguas residuales y sigue aumentando al llegar al embalse de Uzquiza, aunque ya no tan levemente (4'06 mg O₂/L). A su salida decrece moderadamente (3'50 mg O₂/L), manteniéndose este nivel antes de sumergirse en el "tramo ciego" (3'58 mg O₂/L).

Las aguas que emergen de nuevo a la luz antes de entrar en Arlanzón (punto 13), así como las que fluyen del manantial en esta villa (punto 14), presentan un contenido en materia orgánica bastante más pobre, con valores de 2'55 y 2'28 mg O₂/L respectivamente;,, dado que el agua que emerge de nuevo a la luz está ávida de oxígeno, disuelve gran cantidad del mismo, como puede apreciarse en la tabla que recoge los niveles de oxígeno disuelto (tabla XXXVI), lo que hace disminuir la materia orgánica y autodepurarse de esta manera. En el "cauce de regadío" (punto 15), el nivel de materia orgánica es similar al encontrado en el manantial. A la salida de la villa de Arlanzón (punto 16) así como en la zona de vertido de la planta potabilizadora (puntos 17 y 18) se hace sentir dicho vertido de aguas residuales, pues el contenido de materia orgánica se incrementa ligeramente, alcanzando valores próximos a los 3 mg O₂/L. En Ibeas de Juarros (punto 20) se mantiene el contenido de materia orgánica, aumentando posteriormente en San Medel de Juarros y Fuentes Blancas (puntos 20 y 21) de forma leve, a consecuencia de los vertidos de aguas residuales emitidas por las poblaciones e

industrias atravesadas. Es de resaltar que en todo momento los vertidos fueron de escasa importancia y que el gran poder de autodepuración del río pudo contrarrestarlos perfectamente.

Tras lo descrito con anterioridad se puede resumir que, aunque sin excesivas diferencias, se distinguen cuatro tramos en el río, en función del contenido en materia orgánica: el primer tramo abarca desde el nacimiento del río hasta Pineda de la Sierra (puntos 1-8), en los que no existe ningún foco de contaminación y se recogen los niveles más bajos, $< 2.9 \text{ mg O}_2/\text{L}$; el segundo tramo comprende desde Pineda de la Sierra hasta el "tramo ciego" (puntos 9-12), que alcanza los niveles más altos, entre 3 y $4 \text{ mg O}_2/\text{L}$; el tercer tramo constituido desde la salida del "tramo ciego" hasta Ibeas de Juarros (puntos 13-19), donde el contenido en materia orgánica oscila entre 2.24 y $3.08 \text{ mg O}_2/\text{L}$, niveles ligeramente superiores a los hallados en el primer tramo y donde se pone de relieve el poder de autodepuración del río; y el cuarto tramo, formado por los dos últimos puntos (nº 20 y 21) situados en San Medel de Juarros y Fuentes Blancas, con un contenido de $3 \text{ mg O}_2/\text{L}$ y donde se hace sentir la presencia de las primeras industrias y poblaciones con un mayor número de habitantes.

El contenido en materia orgánica no sufre variaciones muy drásticas a lo largo del curso del río en ninguno de los muestreos realizados, registrándose unos coeficientes de variación porcentual en torno al 25%, siendo el muestreo de S-91

el que sufrió mayor variación, con un 44'63%, y el de M-92 el más constante, con un 14'89%.

Así mismo a lo largo del año presentó niveles medios por muestreo muy similares entre si y superiores al nivel guía en todos los casos:

E-92 (2'27 mg O₂/L) \approx **J-92** (2'31 mg O₂/L) < **S-91** (2'53 mg O₂/L) < **N-91** (2'83 mg O₂/L) < **M-92** (3'00 mg O₂/L) \approx **J-91** (3'05 mg O₂/L) < **MY-92** (3'65 mg O₂/L)

El contenido más bajo, es decir las aguas más puras, se encuentra en **E-92**, cuando las temperaturas más bajas del año y las heladas hacen disminuir e incluso detener las reacciones metabólicas y el crecimiento de microorganismos acuáticos y, por tanto, el aporte de materia orgánica a las aguas es menor.

Los muestreos de **J-92** y **S-91** son algo atípicos, si se tiene en cuenta que se trata de muestreos de verano; cabría esperar valores altos de materia orgánica, ya que las altas temperaturas favorecen el desarrollo microbiano y de insectos, así como un aumento de la actividad metabólica; sin embargo, se encuentran cifras de las más bajas, lo que es consecuencia de que en estos meses el caudal del río se vio incrementado por el elevado número de precipitaciones recogidas en J-92 y por el vaciado del embalse del Arlanzón en S-91, lo que provocó la dilución de los niveles de materia orgánica.

El muestreo de N-91, correspondiente al otoño, presenta un contenido de materia orgánica intermedio, y es consecuencia del proceso de descomposición de dicha materia orgánica (humificación) y del lavado del suelo rico en humus.

En los muestreos realizados en primavera, M-92, J-91 y MY-92, se alcanzan los contenidos de materia orgánica más elevados del año. Esto es debido a que en esta estación se produce la eclosión de los huevos de artrópodos, el aumento de la actividad metabólica y el mundo vegetal sale de su estado de latencia invernal y, por tanto, la materia orgánica presente en el agua aumenta, tanto más cuanto mayor sea la temperatura.

Las variaciones estacionales de la oxidabilidad al KMnO_4 no son tampoco muy drásticas, mostrando unos coeficientes de variación porcentual en torno al 25%. San Medel de Juarros (punto 20) fue la estación de muestreo que presentó un nivel de materia orgánica más constante a lo largo del año, con un 11'90%, mientras que el punto situado a la salida del "tramo ciego" (nº 13) fue el que mayor variación sufrió, con un 45'75%, motivado por el alto valor hallado en MY-92.

Si se comparan los valores obtenidos de oxidabilidad al KMnO_4 con los de otros ríos, se puede observar que en el caso de ríos con marcada contaminación de origen antropogénico, como el Jarama y sus afluentes Henares, Manzanares y Guadalix, los valores medios hallados para éstos últimos superan los 17'00 mg O_2/L ; únicamente en el nacimiento del río Jarama se encuentran

niveles semejantes a los encontrados en el río Arlanzón, en torno a 2'00 - 3'00 mg O₂/L (TENORIO, 1987).

En cuanto a ríos que atraviesan zonas agrícolas y núcleos urbanos con número de habitantes inferior a los presentados por los ríos anteriormente mencionados, como el río Adaja, se aprecian valores próximos al nivel máximo permitido (5 mg O₂/L) (R.D. 1138/1990) (BOE, 1990) en todo el tramo de río estudiado, desde su nacimiento en el puerto de Villatoro hasta después de su unión con el río Eresma, ya en Valladolid, con la excepción de la zona posterior a Avila, la cual presenta niveles similares a los hallados en el río Jarama (GARCIA PUERTAS y col., 1991a). Estos valores son ligeramente superiores a los mostrados por el río Arlanzón, que solamente sobrepasan de forma generalizada el nivel guía (2 mg O₂/L) (R.D. 1138/1990) (BOE, 1990).

Estos datos reafirman la idea ya expuesta de que estas aguas *presentan una contaminación de poca importancia.*

5.1.2.2. Compuestos nitrogenados: nitratos, nitritos y amoníaco. (Tablas XXXIX - XLI, figuras 10-12)

Como ya se comentó, estos compuestos aparecen en casos de contaminación reciente, sobre todo de aguas negras (CATALAN, 1981; HILL, 1991a). El contenido en estos tres compuestos es muy bajo, lo que corrobora lo visto hasta el momento de que *son aguas muy puras y con una contaminación de escasa relevancia.*

Los nitratos son los que se hallan en mayor concentración, debido a que al ser unas aguas muy saturadas en oxígeno se produce una oxidación más completa del amoniaco a nitritos y de éstos a nitratos. Los nitritos y el amoniaco se encuentran en unos niveles más parejos, aunque la presencia del amoniaco es más esporádica que la de los nitritos; éstos se hallan presentes prácticamente en todos los puntos y en todos los muestreos, pero en muy pequeña concentración, y, sin embargo, cuando se detecta el amoniaco lo hace con unas concentraciones superiores a las de los nitritos.

Los nitratos (tabla XXXIX) en ninguna ocasión igualaron ni sobrepasaron el nivel guía de 25 mg/L, recogido en el R.D. 1138/1990 (BOE, 1990). Su concentración varió entre no detectado en numerosas ocasiones y los 20 mg/L en tres ocasiones (punto 7 - fuente de Pineda de la Sierra y punto 20 - San Medel de Juarros, ambos en J-92, y el punto 21 - Fuentes Blancas en MY-92).

Las estaciones de muestreo que con más frecuencia recogen los niveles más elevados son Fuentes Blancas (punto 21), San Medel de Juarros (punto 20), Ibeas de Juarros (punto 19), salida del "tramo ciego" (punto 13), fuente de Pineda de la Sierra (punto 7), cola del embalse de Uzquiza (punto 10) y la zona de vertido de la planta potabilizadora de Arlanzón (puntos 17 y 18). Estas estaciones también presentaron el mayor contenido de materia orgánica. Esto se debe a que en estos puntos se producen vertidos de aguas residuales con asiduidad (17-21), o bien, son puntos donde el caudal del río disminuye remansándose el agua y

facilitándose la eutrofización de la misma a cargo de los microorganismos existentes (puntos 10 y 13).

Los muestreos realizados en MY-92 y J-92 son los que presentan un contenido más alto, detectándose en casi todos los puntos estudiados niveles de nitratos entre 2'50 y 20'00 mg/L, sin que existan diferencias muy marcadas entre ambos muestreos, a pesar de que los caudales fueron muy distintos; se debe tener en cuenta que en J-92 hubo mayor número de precipitaciones (figuras I-IV) que pudieron arrastrar estas sales e influir en su contenido más elevado.

Los nitritos (tabla XL) alcanzan concentraciones que nunca sobrepasaron la concentración máxima permitida, 0'10 mg/L (R.D. 1138/1990) (BOE, 1990), y sólo en dos puntos (21 - J-91 y 20 - S-91) se igualó.

Los niveles de nitritos se mantienen muy constantes tanto entre los distintos puntos de muestreo como entre los diferentes muestreos, oscilando entre no detectado y 0'10 mg/L.

Las estaciones de muestreo que presentan un mayor contenido en nitritos son los puntos 7, 8 y 9 (fuente, canal de desagüe y salida de Pineda de la Sierra), 12 y 13 (anterior y posterior al "tramo ciego"), 16-18 (zona de vertido de la planta potabilizadora de Arlanzón), 20 (San Medel de Juarros) y 21 (Fuentes Blancas). La inmensa mayoría de estos puntos presentan también los niveles más altos de nitratos.

Los puntos 7, 18 y 21 ofrecen niveles perceptibles de nitritos durante todo el año. En el caso de los nitratos, ningún punto mostró niveles detectables de forma continuada a lo largo del año estudiado.

El amoníaco (tabla XLI) no se detectó en las aguas del río Arlanzón en la mayoría de las ocasiones y es consecuencia de la elevada concentración de oxígeno disuelto; sin embargo cuando se encuentra presente, sobrepasó el nivel guía (0'05 mg/L) y en 5 puntos del muestreo de J-91 (nº 7, 10, 13, 14 y 17) y uno de J-92 (nº 8) se igualó la concentración máxima permitida (0'50 mg/L), recogidos en el R.D. 1338/1990 (BOE, 1990).

Estos dos muestreos citados son los que presentan un mayor contenido de amoníaco a lo largo de todo el río. Destacan los niveles encontrados en J-92 en los puntos 1-6, puntos en los que no existe foco de contaminación exterior; la mayor cantidad de amoníaco presente puede deberse a materia orgánica en estado de putrefacción que ha podido ser arrastrada al río y arroyos afluentes por el elevado número de precipitaciones (DUCHAUFOR, 1984; KONONOVA, 1982).

Los puntos que presentan un contenido más importante de amoníaco durante todo el estudio son la fuente y el canal de desagüe de Pineda de la Sierra (puntos 7 y 8), cola del embalse de Uzquiza (punto 10), salida del "tramo ciego" (punto 13), manantial de Arlanzón (punto 14) y, sobre todo, la zona de

vertido de la potabilizadora de Arlanzón (puntos 17 y 18), San Medel de Juarros (20) y Fuentes Blancas (punto 21).

En resumen, a la vista de los parámetros de contaminación estudiados, se debe tener un estado de alerta por sus posibles repercusiones sobre la salud pública en una serie de puntos de muestreo: **fuentes de Pineda de la Sierra y cola del embalse de Uzquiza**, por su destino como agua potable, **zona de vertido de la planta potabilizadora**, por ser sus aguas tomadas para el regadío de las zonas de cultivo circundantes, y **San Medel de Juarros y Fuentes Blancas** por ser zonas de retiro y baño.

Si se comparan los valores obtenidos para los parámetros de contaminación en este río con los indicados por la O.M. de 30 de noviembre de 1994 (BOE, 1994), por la que se clasifica a las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable de consumo público en tres categorías, en función del tratamiento potabilizador requerido, se constata que bastaría con un tratamiento ligero, de tipo A₁, para su utilización.

5.1.3. Metales pesados totales (Tablas IV, VIII, XII, XVI, XX, XXIV, XXVIII)

En este capítulo se abordará el estudio de los metales pesados totales encontrados en el río Arlanzón a lo largo de todo el muestreo, ordenando los datos obtenidos para cada uno de ellos

de igual manera que en el caso de los parámetros físico/químicos y de contaminación.

5.1.3.1. Cadmio total. (Tabla XLII, figura 13)

Este metal se halla en las aguas del río Arlanzón en una concentración muy pequeña, inferior a $3'5 \mu\text{g/L}$, por debajo de la concentración máxima permitida ($5 \mu\text{g/L}$) recogida en el R.D. 1138/1990 (BOE, 1990). La concentración más baja ($0'07 \mu\text{g/L}$) se encontró en el primer muestreo realizado, J-91, en varios puntos de la cuenca alta (1, 4, 5 y 6), y la más elevada en E-92, en el punto 13 (salida del "tramo ciego"), con un valor de $3'19 \mu\text{g/L}$. En una única ocasión, punto 1 en N-91, no se detectó este metal.

Los puntos de muestreo que presentan menor contenido de cadmio son el nacimiento del río Arlanzón (punto 1) y a la salida de Pineda de la Sierra (punto 9), con una concentración media de $0'40$ y $0'41 \mu\text{g/L}$, y los de mayores concentraciones están situados en la parte baja del río, a la salida del "tramo ciego" (punto 13) y Fuentes Blancas (punto 21), con niveles de $1'90$ y $1'89 \mu\text{g/L}$ respectivamente. De estos niveles medios se desprende que el contenido en este metal sufre variaciones muy pequeñas de unas estaciones a otras.

Como ya se ha citado anteriormente, en el nacimiento del río Arlanzón el cadmio aparece en su nivel más bajo ($0'40 \mu\text{g/L}$). Por su parte, el arroyo de Hoyos (punto 2) presenta una concentración más alta ($0'56 \mu\text{g/L}$) debido a que atraviesa la mina "Carmina",

cuya mena es de blenda, galena y pirita. La presencia de cadmio generalmente viene asociada a yacimientos de estos minerales antes citados (HURLBUT y KLEIN, 1988; THORNTON, 1986). Por este motivo, al unirse al río, las aguas de éste se ven enriquecidas de forma natural en el metal, llegando a valores de $0'53 \mu\text{g/L}$ (punto 3). Posteriormente, y antes de que el río se una con el arroyo Pradillo, se produce una ligera dilución, encontrando $0'43 \mu\text{g/L}$ en el punto 4. Este arroyo, situado en la mina de cobre, presenta un contenido algo inferior al encontrado en el arroyo de Hoyos ($0'49 \mu\text{g/L}$), ya que las minas de cobre, además de la de blenda, también pueden ir acompañadas de cadmio, aunque en menor proporción (HURLBUT y KLEIN, 1988; THORNTON, 1986).

En el punto situado antes de entrar en Pineda de la Sierra, así como en la fuente y en el canal de desagüe (puntos 6-8) el contenido es similar ($0'49 - 0'45 \mu\text{g/L}$). Si bien ha disminuido ligeramente para alcanzar a la salida de Pineda de la Sierra (punto 9, $0'41 \mu\text{g/L}$) un valor similar a la cabecera del río, lo que significa que el aporte de las aguas residuales de esta población es prácticamente nulo en lo que respecta a este elemento. En los tres puntos siguientes (10-12) se vuelve a apreciar un pequeño aumento en la concentración de cadmio; en la cola del embalse de Uzquiza y a su salida se registran concentraciones muy parecidas ($0'48 - 0'51 \mu\text{g/L}$), indicando que la zona del embalse no es rica en este metal; por el contrario tras atravesar Villasur de Herreros y previo al "tramo ciego" se incrementa su contenido llegando a $0'62 \mu\text{g/L}$, a consecuencia de la reducción del caudal del río más que a los vertidos de la

población atravesada. Donde sí se produce un incremento llamativo es a la salida del "tramo ciego" (punto 13), pasando la concentración de cadmio a $1'90 \mu\text{g/L}$; por su parte en el manantial (punto 14) también se aprecia un contenido más elevado que en la zona anterior ($0'77 \mu\text{g/L}$). El enriquecimiento producido en el "tramo ciego" puede deberse a un depósito de origen palustre (laguna de inundación) de la Era Cuaternaria (IGME, 1978) que es disuelto por el agua del río al atravesarlo. Antes de salir de Arlanzón el río se bifurca en dos: el río propiamente dicho y el "cauce de regadío". En este último (punto 15, $0'99 \mu\text{g/L}$) el contenido de cadmio ha descendido a la mitad con respecto al punto 13 por la propia dilución de la carga mineral al unirse sus aguas con las del manantial.

Los puntos situados a la salida de Arlanzón (punto 16) y en la zona de vertido de la planta potabilizadora (puntos 17 y 18) presentan niveles parejos a los observados en el punto anterior (punto 15), $1'10 \mu\text{g/L}$. Aunque de la observación de las concentraciones medias anuales no parezca que los lodos vertidos por la planta potabilizadora enriquezcan las aguas en cadmio, esto sí que ocurre, ya que en la mayoría de los muestreos estos dos puntos aumentan su contenido con respecto al punto 16, situado antes de la zona de vertido. En la parte final del río, puntos 19-21, sí se produce un acusado aumento de este metal por causas artificiales, al igual que en el caso anterior, debido a los vertidos de aguas residuales de origen urbano e industrial, alcanzándose concentraciones entre $1'49$ y $1'89 \mu\text{g/L}$ (OLIVES y col., 1995a).

A la vista de lo que se ha comentado se puede afirmar que respecto al contenido en cadmio se distinguen dos tramos limitados por la presencia del "tramo ciego". La primera zona (puntos 1-12) presenta un contenido inferior a $1 \mu\text{g/L}$, destacando el punto 2 con el valor más alto; la segunda zona (puntos 13-21) mantiene un contenido más elevado, superior a $1 \mu\text{g/L}$, destacando los puntos 13, 20 y 21.

El comportamiento descrito se observa en los 7 muestreos realizados. La concentración media por muestreo es prácticamente igual en todos ellos, oscilando entre $0'41 \mu\text{g/L}$ en J-91 y $1'21 \mu\text{g/L}$ en E-92. El muestreo que presentó un contenido más homogéneo a lo largo del río fue el realizado en S-91, con un 21'67% de coeficiente de variación porcentual, mientras que en los otros muestreos se situó en torno al 70%.

Los niveles de cadmio variaron a lo largo del año de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \text{J-91 } (0'41 \mu\text{g/L}) &\approx \text{N-91 } (0'51 \mu\text{g/L}) < \text{M-92 } (0'92 \mu\text{g/L}) \approx \\ \text{MY-92 } (0'95 \mu\text{g/L}) &= \text{J-92 } (0'95 \mu\text{g/L}) \approx \text{S-91 } (1'03 \mu\text{g/L}) < \\ \text{E-92 } (1'21 \mu\text{g/L}) \end{aligned}$$

El muestreo de J-91 (tablas IV, XLII) registra el contenido más pequeño de todo el año en todos los puntos muestreados. Esto es debido a la gran dilución producida por el fin del deshielo y las precipitaciones caídas. En el embalse se recoge el segundo

mayor aforo del mismo tras S-91, que es el máximo a consecuencia del vaciado del embalse del Arlanzón.

En S-91 (tablas VIII, XLII) se produce un incremento generalizado en todos sus puntos a pesar del citado aumento del caudal del río. En la primera zona del río (puntos 1-12) se recogen las concentraciones máximas del año, sobre todo en los puntos situados en los arroyos de Hoyos y Pradillo (puntos 2 y 5), que alcanzan concentraciones de 1'00 y 1'50 $\mu\text{g/L}$, así como en los puntos situados inmediatamente después de sus uniones con el río (puntos 3 y 6), que ven incrementados de forma más marcada que en otros meses su concentración de cadmio. Este aumento en los niveles de cadmio está favorecido por el aumento de la temperatura, la elevada concentración de oxígeno disuelto y la disminución del pH hacia valores más ácidos (se pasa de 7'50 en J-91 a 7'03 en este muestreo, tabla XXXII) que hacen incrementar la solubilidad del mismo (CATALAN, 1981; CATALAN y CATALAN, 1987).

En el muestreo de N-91 (tablas XII, XLII), los niveles de cadmio disminuyen en todas las estaciones de toma de muestras, prácticamente a la mitad, como consecuencia de la disminución de la temperatura y del oxígeno disuelto.

En E-92 (tablas XVI, XLII), a pesar de que los valores de pH sean los más básicos del año y la temperatura del agua sea la más baja de ese periodo, condiciones que como se explicó con anterioridad hacen disminuir la solubilidad del cadmio, la

concentración de este metal se duplica, e incluso triplica en algún punto. Este comportamiento está originado porque el contenido mineral se ve, en general, aumentando a causa de la disminución del caudal del río provocado por las heladas.

En M-92 (tablas XX, XLII) se produce un ligero descenso en todos los puntos, causados por el mayor número de precipitaciones así como al aumento de la temperatura y una disminución del pH del agua.

Al igual que ocurría con el residuo seco, sólidos disueltos totales y conductividad, el punto 13 presenta sus niveles máximos en los muestreos realizados en E-92, M-92 y MY-92, motivado por la disminución del caudal del río que provoca una gran concentración de la carga mineral en este punto.

En MY-92 (tablas XXIV, XLII) se diferencian dos zonas con comportamiento distinto respecto al muestreo anterior. La primera zona comprende desde el nacimiento hasta la salida del "tramo ciego" (puntos 1-13) y en la que el nivel de cadmio disminuye muy levemente: 0'53 - 2'57 $\mu\text{g/L}$ frente a 0'47 - 2'63 $\mu\text{g/L}$ en M-92. La segunda zona, que abarca desde Arlanzón hasta Fuentes Blancas (puntos 14-21), por el contrario, aumenta de manera clara su contenido en cadmio, pasando de 0'69 - 2'07 $\mu\text{g/L}$ en M-92 a 0'85 - 2'38 $\mu\text{g/L}$ en MY-92.

Los valores encontrados en J-92 (tablas XXVIII, XLII) son muy semejantes a los hallados en los dos muestreos anteriores, lo

que es debido a que temperatura del agua, pH y oxígeno disuelto, principales parámetros que regulan la solubilidad del cadmio, aparecen con resultados muy similares entre sí en estos tres muestreos. Los puntos donde los aportes de cadmio son más notables presentan unas concentraciones levemente superiores a las halladas en MY-92, provocado por el mayor número de precipitaciones habidas durante este mes. Según HUTTON y col. (1987) el aumento de las lluvias provoca un incremento en la concentración del cadmio, puesto que se produce un mayor arrastre desde los focos de contaminación; en el caso del río Arlanzón: mina "Carmina", mina de cobre, "tramo ciego", lixiviado de los lodos vertidos por la potabilizadora y vertidos de aguas residuales.

Las variaciones estacionales producidas en cada punto de muestreo son relativamente importantes, especialmente si se tiene en cuenta la pequeña oscilación en la concentración de cadmio producida. Se obtienen unos coeficientes de variación porcentual de alrededor del 50%. El punto que mayor oscilación sufrió fue el arroyo Pradillo (punto 5), con un 97'22%, causado por las variaciones climáticas, sobre todo las precipitaciones que podrían arrastrar mayor o menor cantidad de cadmio de la mina. Los puntos que ofrecen un contenido más uniforme fueron el manantial de Arlanzón (punto 14), zona de vertido de la potabilizadora (punto 17) y Fuentes Blancas (punto 21) y, en general, toda la segunda zona del río, con unos coeficientes de variación porcentual entre 31 - 34%.

5.1.3.2. Cobalto total. (Tabla XLIII, figura 15).

Las aguas del río Arlanzón presentan un contenido bastante pobre en este metal, oscilando entre 0'47 - 0'50 $\mu\text{g/L}$ en los puntos 2 (arroyo de Hoyos) en J-91 y 6 (antes de entrar en Pineda de la Sierra) en J-92 y 9'38 $\mu\text{g/L}$ en el punto 13 (salida del "tramo ciego" en E-92. No se pudo detectar este metal en varias ocasiones: la mayoría de los puntos pertenecientes a la cuenca alta del río (puntos 1-12) en los muestreos realizados en 1992. El R.D. 1138/1990 (BOE, 1990) clasifica este metal como elemento no deseable en las aguas de consumo público, pero no informa sobre su nivel guía o su concentración máxima permitida. Los niveles presentados por el río Arlanzón no son preocupantes, pues si se comparan con los hallados en otros ríos con un grado de contaminación mucho más destacado, como por ejemplo el río Jarama y sus afluentes Guadalix, Henares, Culebro y Manzanares (TENORIO, 1987), se observa que las concentraciones de cobalto halladas en el río Arlanzón son inferiores a las encontradas en esos ríos, salvo los niveles en los puntos 13 (salida del "tramo ciego") en E-92 (9'38 $\mu\text{g/L}$) y M-92 (7'94 $\mu\text{g/L}$) y 21 (Fuentes Blancas) en M-92 (8'13 $\mu\text{g/L}$), que son semejantes a las concentraciones máximas mostradas por esos ríos.

Si se consideran los casos en que se encontró presente este metal, se debe resaltar que las estaciones de muestreo con un menor contenido de cobalto son el arroyo de Hoyos (n° 2) y el nacimiento del río (n° 1) con 0'26 y 0'29 $\mu\text{g/L}$ respectivamente. Estos niveles tan pequeños son debidos a que el cobalto se

encuentra como componente secundario en minerales de hierro, manganeso, níquel y cobre (pirita y calcopirita principalmente). Las concentraciones más elevadas se encuentran en Fuentes Blancas (n° 21) con una concentración media de $5'17 \mu\text{g/L}$ y San Medel de Juarros (n° 20) con $4'19 \mu\text{g/L}$, debido principalmente a vertidos de origen urbano o industrial producidos entre San Medel de Juarros y Burgos, y la salida del "tramo ciego" (n° 13), con una concentración media de $4'60 \mu\text{g/L}$.

El comportamiento del contenido de cobalto a lo largo del curso del río se detalla a continuación: como se citó anteriormente, en el nacimiento (n° 1) se obtiene el nivel más bajo ($0'29 \mu\text{g/L}$); su presencia es debida a origen natural, ya que el cobalto puede presentarse acompañando a los minerales de hierro. En el arroyo de Hoyos (n° 2) se detecta en muy baja concentración ($0'26 \mu\text{g/L}$) quizás a consecuencia de la presencia de cobaltita y posiblemente cloantita, skutterudita y esmaltina en la mina "Carmina", posibles acompañantes de la pirita y calcopirita (BURRIEL y col., 1989; HURLBUT y KLEIN, 1988).

La cantidad de cobalto se ve incrementada levemente después de la unión de dicho arroyo (n° 3 - $0'40 \mu\text{g/L}$), y en el punto siguiente (n° 4), previo a la mina de cobre, se diluye algo ($0'34 \mu\text{g/L}$). El arroyo Pradillo (n° 5), que atraviesa la mina de cobre, presenta un contenido algo superior al hallado en el arroyo de Hoyos ($0'38 \mu\text{g/L}$) y su presencia es debida a que el cobalto puede acompañar a los minerales de cobre como componente secundario (BURRIEL y col., 1989; HURLBUT y KLEIN, 1988).

Tras la unión de este arroyo con el río Arlanzón (n° 6), se aprecian oscilaciones con disminuciones o aumentos más o menos acusados en función de la naturaleza del terreno, como es el caso del punto 7 (fuente de Pineda de la Sierra) con un terreno similar al del nacimiento del río, o debidas a desechos de esta población o a la proximidad de la carretera. En el caso del punto 10 (embalse de Uzquiza) se observa un nivel algo superior debido a la presencia de una presumible calicata de minerales con manganeso y al terreno atravesado rico en hierro. A la salida del "tramo ciego" (n° 13) se produce el aumento más brusco de todo el curso del río pasando el contenido de cobalto a $4'60 \mu\text{g/L}$, valor que representa la segunda mayor concentración en todo el río; este incremento está ocasionado por la disminución del caudal del río y, sobre todo, por el mencionado depósito de origen palustre que durante ese tramo subterráneo es disuelto por las aguas. Los valores que se observan a continuación oscilan en torno a los $2 \mu\text{g/L}$ y en las tres últimas estaciones de muestreo, donde los vertidos urbanos e industriales adquieren una mayor relevancia, se produce el aumento más importante de los niveles de cobalto, alcanzándose el nivel máximo en Fuentes Blancas (n° 21 - $5'17 \mu\text{g/L}$) (OLIVES y col., 1995b).

Igual que en el caso del cadmio se pueden diferenciar dos zonas claramente delimitadas por la presencia del "tramo ciego". La primera zona (puntos 1-12) presenta niveles inferiores a $1 \mu\text{g/L}$; la segunda zona (puntos 13-21) registra concentraciones superiores a $1 \mu\text{g/L}$, destacando los puntos 13, 19, 20 y 21 por ser los puntos con una mayor presencia de este metal.

Se puede deducir que existe una variación importante del contenido de cobalto entre los distintos puntos muestreados, con unos coeficientes de variación porcentual en torno al 96%, siendo el muestreo de S-91 el que presentó unos niveles más similares entre los diferentes puntos con un 52'19% y el muestreo de M-92 el que mayor variación registró, con un 142'39%.

El comportamiento de este metal a lo largo del año fue:

$$\begin{aligned} J-92 \ (1'20 \ \mu\text{g/L}) &\approx MY-92 \ (1'30 \ \mu\text{g/L}) = S-91 \ (1'33 \ \mu\text{g/L}) < \\ J-91 \ (1'68 \ \mu\text{g/L}) &< N-91 \ (1'94 \ \mu\text{g/L}) = M-92 \ (1'98 \ \mu\text{g/L}) < \\ E-92 \ (2'19 \ \mu\text{g/L}) \end{aligned}$$

Se observa que las concentraciones más bajas se registran en los muestreos realizados en el verano y primavera, con unas concentraciones medias muy semejantes entre si, mientras que las concentraciones más elevadas se obtienen en otoño e invierno.

El muestreo de J-91 (tablas IV, XLIII) presenta un comportamiento similar al comentado al inicio del capítulo, al igual que el resto de los muestreos a excepción del realizado en S-91 (tablas VIII, XLIII), en el que se observan tres zonas con contenidos que van en aumento. La primera zona abarca desde el nacimiento hasta Pineda de la Sierra (puntos 1-8), donde el contenido es menor de 1 $\mu\text{g/L}$. La segunda zona comprende desde la salida de Pineda de la Sierra hasta la zona de vertido de la planta potabilizadora de Arlanzón (puntos 9-18), destacando los puntos 12 y 13 con contenidos similares. En esta 2ª zona el

contenido de cobalto se halla entre 1 y 2 $\mu\text{g/L}$. La tercera zona incluye los tres últimos puntos (19-21) y donde su contenido es mayor de 2 $\mu\text{g/L}$. Además, este muestreo (S-91) se comporta con respecto a J-91 en lo que concierne a este metal tal y como sucedía con la conductividad, residuo seco y sólidos totales disueltos. En la cuenca alta del río (puntos 1-12) aumenta el contenido de cobalto (0'63 - 1'28 $\mu\text{g/L}$ frente a 0'88 - 1'22 $\mu\text{g/L}$) a consecuencia de la disminución del caudal que concentra la carga mineral del río y en la cuenca baja (puntos 13-21) disminuye el contenido (1'38 - 3'35 $\mu\text{g/L}$ frente a 3'00 - 4'88 $\mu\text{g/L}$) por la dilución ocasionada tras el vaciado del embalse del Arlanzón.

En el muestreo de N-91 (tablas XII, XLIII), la cuenca alta presenta unos niveles de cobalto similares a los hallados en el muestreo anterior, destacando el contenido del punto 7 (fuente de Pineda de la Sierra), 1'16 $\mu\text{g/L}$, originado por el caudal mínimo que presentaba la fuente en el momento de la toma. Mientras, la cuenca baja presenta un aumento en los niveles (3'82 - 5'38 $\mu\text{g/L}$), debido probablemente por el carácter más ácido de las aguas en este mes.

En E-92 (tablas XVI, XLIII) se obtienen los niveles más altos, como sucedía con el cadmio, a pesar de que las condiciones de temperatura y pH sean las más desfavorables para su solubilización. En la cuenca alta no se llega a detectar este metal, salvo en el canal de desagüe, donde se halla en una concentración importante (2'50 $\mu\text{g/L}$) indicativo de contaminación

y en la cuenca baja aumenta todavía más el contenido (9'38 - 6'88 $\mu\text{g/L}$) alcanzándose en muchos puntos las concentraciones máximas del año, lo que está originado por la disminución del caudal provocado por las heladas.

En M-92 (tablas XX, XLIII), en la cuenca alta tampoco se detecta el cobalto. Si se compara este muestreo con el anterior (E-92) se observa que en los puntos 13-17 (salida del "tramo ciego" - zona de vertido de la potabilizadora) disminuye ligeramente el contenido: 7'94 - 2'50 $\mu\text{g/L}$ en M-92 frente a 9'38 - 4'38 $\mu\text{g/L}$ en E-92, debido a las precipitaciones y al comienzo del deshielo. En las otras estaciones de muestreo (puntos 18 - 21) se alcanzan las concentraciones máximas del año (3'75 - 8'13 $\mu\text{g/L}$ en M-92 frente a 2'19 - 6'88 $\mu\text{g/L}$ en E-92). Destaca el punto 19 (Ibeas de Juarros), con un contenido de 6'25 $\mu\text{g/L}$, indicativo de la ya mencionada contaminación puntual.

En MY-92 (tablas XXIV, XLIII), la cuenca alta sigue sin alcanzar niveles detectables hasta el embalse de Uzquiza (punto 10), donde se encuentra una concentración de 0'94 $\mu\text{g/L}$; niveles similares se hallan en los dos puntos siguientes. Esto puede deberse al aumento de la temperatura del agua, logrando una mayor disolución de los minerales de cobalto que acompañan a los de manganeso en la calicata bajo el agua del embalse. La cuenca baja presenta en todos los puntos un descenso de sus niveles con respecto al muestreo anterior, pasando a 3'63 - 4'19 $\mu\text{g/L}$. Esta disminución está originada por el final del deshielo, que hace que el caudal del río aumente diluyendo su contenido.

Por último, en J-92 (tablas XXVIII, XLIII), los niveles encontrados son semejantes a los del muestreo realizado en MY-92.

El contenido de cobalto en cada estación de muestreo a lo largo del año está sometido a grandes variaciones, con un coeficiente de variación porcentual de alrededor del 80%, siendo los puntos 7 y 8 (fuente y canal de desagüe de Pineda de la Sierra) los que mayor variación sufrieron, con un 138'34 % y 133'95% respectivamente, mientras que los puntos 14 (manantial de Arlanzón), 16 (salida de Arlanzón) y 20 (San Medel de Juarros) son aquellos para los que su concentración permanece más constante a lo largo del año, con unos coeficientes de variación porcentual del 26'43%, 28'28% y 28'58% respectivamente.

Las variaciones estacionales, así como las producidas dentro de un mismo muestreo son superiores a las producidas en el caso del cadmio.

5.1.3.3. Cromo total. (Tabla XLIV, figura 17)

Al igual que en el caso del cadmio y el cobalto, el cromo se halla en las aguas del río Arlanzón en muy pequeña concentración. Entre los estudiados, es el elemento con menor presencia, ya que es el que menor movilidad geoquímica presenta, muy inferior a la del cadmio y el cobalto (BABICH y STOTZKY, 1983; CATALAN y CATALAN, 1987). Por otra parte, estos tres metales son los que permanecen en mayor concentración en los lodos y sedimentos.

En este estudio, los niveles de cromo oscilaron entre 0'25 $\mu\text{g/L}$ en el arroyo Pradillo (n° 5) en E-92 y 3'96 $\mu\text{g/L}$ en San Medel de Juarros (n° 20) en J-91; en bastantes ocasiones, sobre todo en los muestreos de MY-92 y J-92, no se alcanzaron niveles detectables. Estos valores están muy alejados de la concentración máxima permitida (50 $\mu\text{g/L}$) recogida en el R.D. 1138/1990 (BOE, 1990), y corroboran lo anteriormente expuesto de que el río está muy poco contaminado, ya que este metal es un indicador de contaminación industrial.

El comportamiento a lo largo del curso del río es muy similar al descrito para los dos metales anteriores. Los puntos que presentan un contenido medio más bajo son el arroyo de Hoyos (n° 2), el arroyo Pradillo (n°5) y la salida de Pineda de la Sierra (n° 9) con 0'23 $\mu\text{g/L}$ y el canal de desagüe y la fuente de Pineda de la Sierra (n°s 7 y 8) con 0'24 y 0'25 $\mu\text{g/L}$ respectivamente. Los puntos que manifiestan un contenido medio más alto son Fuentes Blancas (n° 21) con 1'80 $\mu\text{g/L}$, San Medel de Juarros (n° 20) con 1'66 $\mu\text{g/L}$ y la salida del "tramo ciego" (n° 13) con 1'60 $\mu\text{g/L}$.

Se diferencian dos zonas en el río, según el contenido de cromo, que coinciden completamente con las observadas para el cadmio y el cobalto. La primera zona abarca hasta el "tramo ciego" (puntos 1-12) y en ella el cromo tiene un contenido muy semejante entre todas las estaciones de muestreo, $\leq 0'35 \mu\text{g/L}$. Su presencia se debe únicamente a causas naturales; el cromo aparece, principalmente, sustituyendo al aluminio o al hierro en

los filosilicatos (minerales de la arcilla o micas) bien representados a lo largo de la cuenca alta del río (HURLBUT y KLEIN, 1988). En el arroyo de Hoyos (n° 2) pudiera aparecer el cromo en sus aguas, por disolución de crocoíta, presente en zonas de oxidación de filones de galena (mina "Carmina") (HURLBUT y KLEIN, 1988). La segunda zona, que comprende desde la salida del "tramo ciego" hasta Fuentes Blancas (puntos 13-21), ofrece un contenido medio algo superior, entre 0'52 $\mu\text{g/L}$ (punto 15 - "cauce de regadío") y 1'80 $\mu\text{g/L}$ (punto 21 - Fuentes Blancas) y su presencia está provocada por causas naturales y artificiales (OLIVES y col., 1995b).

A la salida del "tramo ciego" se produce el mayor incremento del contenido de cromo a lo largo de todo el tramo del río estudiado (de 0'31 a 1'60 $\mu\text{g/L}$) motivado por la disolución de los sedimentos de la laguna de inundación; este incremento también se observa, aunque más leve, en el manantial de Arlanzón (n° 14 - 0'63 $\mu\text{g/L}$). En el "cauce de regadío" (n° 15), el contenido de cromo es ligeramente menor (0'52 $\mu\text{g/L}$) causado por la dilución de la carga mineral al unirse las aguas del manantial con las del río. A la salida de Arlanzón (n° 16), así como en la zona de vertido de la potabilizadora (n° 17 y 18), se produce una leve precipitación del cromo, causado por la oxigenación del agua y posiblemente también debido a la tendencia de este elemento a sedimentar; el contenido en estos puntos es 0'86, 0'82 y 0'74 $\mu\text{g/L}$ respectivamente. Al igual que ocurría en los casos del cadmio y del cobalto, los lodos vertidos por la planta potabilizadora apenas aportan cromo a las aguas del río. El

segundo incremento notable que experimenta el contenido de cromo, se produce en los tres últimos puntos de muestreo (Ibeas de Juarros, San Medel de Juarros y Fuentes Blancas), ya que el río recorre poblaciones de mayor entidad así como las primeras industrias. Este aumento se produce por los vertidos de origen urbano e industrial. El contenido en estos puntos es de 1'23, 1'66 y 1'80 $\mu\text{g/L}$ respectivamente.

A pesar de que el intervalo de concentración a lo largo del curso del río es pequeño, los coeficientes de variación porcentual son elevados, alrededor del 95%. El muestreo realizado en S-91 fue el que mostró concentraciones más semejantes entre todos los puntos, con un coeficiente de variación porcentual del 40'03%; los niveles de cromo recogidos no superaron los 1'50 $\mu\text{g/L}$. Sin embargo, los muestreos de MY-92 y J-92 fueron los que mayor variación presentaron, con 164'00% y 147'07% respectivamente; esto es debido a que en 15 puntos de muestreo no se llegó a detectar este metal.

Las concentraciones medias por muestreo variaron a lo largo del año así:

$$\begin{aligned} \text{J-92 } (0'19 \mu\text{g/L}) < \text{MY-92 } (0'36 \mu\text{g/L}) < \text{S-91 } (0'65 \mu\text{g/L}) = \\ \text{M-92 } (0'68 \mu\text{g/L}) \approx \text{E-92 } (0'75 \mu\text{g/L}) = \text{N-91 } (0'78 \mu\text{g/L}) < \\ \text{J-91 } (1'06 \mu\text{g/L}) \end{aligned}$$

Los niveles más elevados del año en la cuenca baja del río (puntos 13-21) aparecen en J-91 (tablas IV, XLIV) excepto en el

punto 13, que presenta el 2° nivel más alto. En la cuenca alta sólo se detectó en la mitad de los puntos, en el nacimiento del río Arlanzón (n° 1), tras la unión del arroyo de Hoyos (n° 3), antes de la mina de cobre (n° 4), zona del embalse de Uzquiza (n° 10 y 11) y tras Villasur de Herreros previo al "tramo ciego" (n° 12).

En S-91 (tablas VIII, XLIV) se observan dos zonas con comportamiento diferente con respecto al muestreo anterior. La primera zona abarca desde el nacimiento hasta el "tramo ciego" (puntos 1-12), en donde el contenido de cromo es más alto que en S-91: 0'66 - 0'50 $\mu\text{g/L}$ frente a 0'40 - 0'42 $\mu\text{g/L}$ en J-91. En la mayoría de los puntos se constataron las concentraciones más elevadas del año. La segunda zona abarca desde el "tramo ciego" hasta Fuentes Blancas (puntos 13-21), en donde el contenido es inferior al de J-91: 0'78 - 1'47 $\mu\text{g/L}$ en S-91 frente a 2'46 - 3'83 $\mu\text{g/L}$ en J-91. Este comportamiento posiblemente está motivado por las mismas razones descritas en los capítulos de la conductividad, residuo seco y sólidos disueltos totales (3.3.1.3. - 3.3.1.5.).

En el muestreo efectuado en N-91 (tablas XII, XLIV) se vuelven a diferenciar dos zonas en el río que coinciden con las expuestas en el caso del muestreo anterior. En la primera zona (puntos 1-12) el contenido de cromo (0'35 - 0'47 $\mu\text{g/L}$) disminuyó a consecuencia del aumento de las precipitaciones, que diluyeron la carga mineral, y la disminución de la temperatura, mientras en la segunda zona (puntos 13-21) los valores fueron más elevados,

entre 1'25 y 1'88 $\mu\text{g/L}$, ya que el caudal de salida del embalse estuvo más controlado y es menor en esta parte del río con respecto al muestreo anterior.

Los resultados encontrados en los muestreos del año 92 son similares a los hallados en los anteriores, si bien existen algunas diferencias que se han de señalar. En E-92 (tablas XVI, XLIV), en la segunda zona (puntos 13-21) los niveles son claramente inferiores a los de N-91 (0'60 - 1'63 $\mu\text{g/L}$), salvo en el punto 13 donde se alcanza el nivel más alto del año (3'13 $\mu\text{g/L}$). Al igual que sucedía con cadmio y cobalto y los parámetros físico/químicos referentes a la carga mineral global, esta cifra más elevada es debida a la gran concentración del contenido mineral, motivado por el pequeño caudal del río en este punto. Es de destacar en este muestreo la diferencia del cromo con respecto a los otros dos metales citados, ya que el cromo no presenta un aumento de sus niveles con respecto al muestreo anterior, salvo en el punto 13, ni es el muestreo que alcanza la concentración media por muestreo máxima del año. Su comportamiento es más similar al encontrado para el residuo seco, conductividad y sólidos disueltos totales.

En M-92 (tablas XX, XLIV) se aprecia un leve descenso de los niveles de cromo de manera generalizada en todos los puntos, a consecuencia del aumento de las precipitaciones y el comienzo del deshielo.

Las dos zonas observadas en MY-92 son algo diferentes, ya que la primera zona incluye hasta el punto 15 ("cauce de regadío") y el contenido de cromo ha disminuido hasta niveles no detectables en todos los puntos menos a la salida del "tramo ciego", con 1'35 $\mu\text{g/L}$ (tabla XLIV), a consecuencia del fin del deshielo que provocó un aumento del caudal del río. La segunda zona (puntos 16-21) muestra un contenido más elevado (0'94 - 1'50 $\mu\text{g/L}$ en MY-92 frente a 0'66 - 1'53 $\mu\text{g/L}$ en M-92), ya que se produjo una mayor disolución del suelo y de los lodos al aumentar la temperatura del agua.

Por último, en J-92 (tablas XXVIII, XLIV) se encuentran los niveles más pequeños de todo el año (0'32 - 0'75 $\mu\text{g/L}$) al juntarse un número de precipitaciones alto y las bajas temperaturas del agua. Se produce una disminución del contenido de cromo en la cuenca baja del río (puntos 13-21), mientras que no se detecta en la cuenca alta, de manera semejante a la descrita para el muestreo anterior.

Las variaciones estacionales son inferiores a las halladas para cada muestreo. Los coeficientes de variación porcentual se encuentran en torno al 75%, siendo los puntos 19 (Ibeas de Juarros) y 16 (salida de Arlanzón) los que presentan una concentración de cromo más constante a lo largo del año, con unos coeficientes del 33'42% y 33'73% respectivamente. El punto 5 (arroyo Pradillo) fue el único punto cuyo coeficiente de variación porcentual superó el 100% (103'91%).

Si se comparan los niveles hallados de cromo total en las aguas del río Arlanzón con las detectadas en el río Jarama y afluentes (TENORIO, 1987), que, como ya se ha mencionado, presentan una elevada contaminación de origen artificial o antropogénico, se puede comprobar que en todos los casos los niveles de cromo del río Arlanzón son muy inferiores, puesto que el contenido medio de cromo detectado en el río Jarama y afluentes se halla entre 3'60 y 9'35 $\mu\text{g/L}$. Sólo los puntos del río Arlanzón que presentaron un contenido superior de cromo, esto es los nº 13 y 19 a 21, muestran concentraciones algo comparables a las observadas en la cabecera del río Jarama, donde ya se presenta una contaminación incipiente (2'65 - 3'17 $\mu\text{g/L}$).

5.1.3.4. Cobre total. (Tabla XLV, figura 19)

El cobre, al igual que cadmio, cobalto y cromo, se encuentra en muy pequeña concentración, aunque ligeramente superior a la de los otros metales, ya que también presenta muy poca movilidad geoquímica. Según CATALAN y CATALAN (1987), de entre estos cuatro metales, el cobre es el más móvil; por ello, su contenido en las aguas del río Arlanzón es algo superior al de los otros tres metales, y, además, por tratarse de un elemento presente en los terrenos por los que atraviesa; por otra parte, su contenido no se ve alterado por contaminación de origen artificial o antropogénico grave. Los niveles encontrados varían entre 0'44 $\mu\text{g/L}$ en la fuente de Pineda de la Sierra (nº 7) en S-91 y 5'25 $\mu\text{g/L}$ en la salida del "tramo ciego" (nº 13) en N-91,

concentración muy inferior al nivel guía, de 100 $\mu\text{g/L}$, recogido en el R.D. 1138/1990 (BOE, 1990).

Este metal presenta un comportamiento totalmente distinto al descrito para los tres metales anteriores (cadmio, cobalto y cromo). Los niveles hallados para él, tanto a lo largo del río como a lo largo del año estudiado, son muy similares entre sí, con un coeficiente de variación porcentual en torno al 30% en ambos casos, siendo el metal cuyo contenido permanece más constante. El muestreo que presentó a lo largo del río unos niveles más homogéneos fue el realizado en E-92, con un 19'99% de coeficiente de variación porcentual, y aquel cuya concentración varió más fue el realizado en S-91, con un 52'00%. Por su parte, el punto de muestreo que presentó a lo largo del año un contenido más similar fue el n° 20 (San Medel de Juarros), con un coeficiente de variación porcentual del 12'96%, y el punto que dio cifras más variables fue el n° 3 (tras la unión del arroyo de Hoyos), con un 51'88%; además, no se constatan zonas diferentes en el río, en función del contenido de cobre observado.

Las concentraciones medias anuales para cada estación de muestreo varían entre 1'71 - 1'72 $\mu\text{g/L}$ en la fuente y canal de desagüe de Pineda de la Sierra (n° 7 y 8) y 3'10 $\mu\text{g/L}$ en la salida del "tramo ciego" (n° 13). Se puede comprobar nuevamente cómo el contenido a lo largo del río es muy homogéneo.

Tanto en el nacimiento del río Arlanzón (n° 1) y en el arroyo de Hoyos (n° 2) como en los dos puntos siguientes (n° 3 y

4) el contenido de cobre es muy semejante, entre 2'11 y 2'19 $\mu\text{g/L}$. Su presencia de origen natural, está causada por la disolución del terreno atravesado, ya que la dolomita, blenda, galena y minerales de hierro (limonita, oligisto y pirita) llevan asociados minerales de cobre, como la calcopirita (mena de la mina "Carmina"), y posiblemente calcocita, cuprita y tetraedrita (HURLBUT y KLEIN, 1988).

El arroyo Pradillo (n° 5) presenta unos niveles ligeramente superiores (2'26 $\mu\text{g/L}$) por atravesar la mina de cobre (azurita y malaquita principalmente). Tras la unión de este arroyo con el río Arlanzón y previo a su entrada en Pineda de la Sierra (n° 6), el contenido aumenta levemente alcanzando 2'36 $\mu\text{g/L}$, debido al aporte del arroyo citado. El enriquecimiento es muy ligero porque el afloramiento de cobre es pequeño y está bastante agotado.

A partir de aquí las variaciones observadas siguen dando idea de la escasa contaminación por este metal, que podría esperarse por los vertidos de Pineda de la Sierra (n° 9) o de Arlanzón (n° 16), en el "cauce de regadío" (n° 15), o a partir del punto 17 (zona de vertido de la potabilizadora) hasta la última estación de muestreo (n° 21 - Fuentes Blancas). Desde el punto 7 (fuente de Pineda de la Sierra) hasta el final del tramo estudiado, la estación que presentó mayor contenido fue la correspondiente a la cola del embalse de Uzquiza (n° 10), en donde se llegó a 2'80 $\mu\text{g/L}$, y en la que el incremento se debe a la disolución del cobre del terreno asociado al hierro (limonita) que lo conforma.

De todo esto se deduce que la presencia de cobre en las aguas del río Arlanzón se debe únicamente a causas naturales (OLIVES y col., 1994).

El contenido de cobre se mantuvo bastante constante a lo largo del año, como ya se comentó con anterioridad, oscilando las concentraciones medias por muestreo entre 1'97 y 2'66 $\mu\text{g/L}$. En este comportamiento puede influir el oxígeno disuelto, que también se mantiene muy constante a lo largo del año, ya que un agua saturada en oxígeno ayuda a mantener disuelto el cobre (CATALAN y CATALAN, 1987; LASHEEN, 1987) contrarrestando en parte el efecto del pH, puesto que este metal a $\text{pH} \geq 7$ precipita o es adsorbido por la materia orgánica existente en el medio (FARRAH y PICKERING, 1977). La concentración mínima de cobre se produce en N-91, que coincide con el mínimo nivel de oxígeno disuelto y, sin embargo, el pH es más ácido que en el resto de los muestreos.

Los valores medios de cobre se comportaron así a lo largo del año:

$$\begin{aligned} \text{N-91 (1'97 } \mu\text{g/L)} &\approx \text{S-91 (2'12 } \mu\text{g/L)} = \text{M-92 (2'14 } \mu\text{g/L)} = \\ \text{J-92 (2'21 } \mu\text{g/L)} &\approx \text{J-91 (2'52 } \mu\text{g/L)} = \text{E-92 (2'57 } \mu\text{g/L)} = \\ \text{MY-92 (2'66 } \mu\text{g/L)} \end{aligned}$$

Similar comportamiento se observó en un estudio realizado en las aguas del río Nilo, en donde mayo también presentó la máxima concentración (LASHEEN, 1987).

Los niveles más bajos se corresponden con los muestreos que presentaron una temperatura del agua más baja y con un mayor número de precipitaciones, excepto el muestreo de S-91 en que se produjo una mayor dilución del contenido por el vaciado del embalse del Arlanzón. Por el contrario, los niveles más elevados se corresponden con los muestreos que tuvieron una mayor temperatura del agua y un menor número de precipitaciones, con excepción de E-92 en que a consecuencia de las heladas disminuye el caudal del río concentrándose la carga mineral.

En el muestreo de J-91 los niveles de cobre oscilaron entre 0'51 y 4'56 $\mu\text{g/L}$ (tabla IV). Destaca el contenido ligeramente superior en la cuenca alta del río (puntos 1-12), debido a que al ser el terreno más rico en cobre, el efecto del incremento de temperatura es más acusado en esta zona. Ya se ha comentado que al aumentar la temperatura del agua, crece la solubilidad de los metales, produciendo una mayor disolución de los existentes en el terreno; así mismo existe una mayor evapotranspiración concentrándose la carga mineral al disminuir el caudal del río. Todas estas circunstancias originan un aumento en los niveles de los metales existentes en el agua (CATALAN, 1981; CATALAN y CATALAN, 1987).

En S-91, se observa una concentración media inferior al de J-91, si bien los valores extremos son similares en ambos muestreos; entre 0'51 y 4'56 $\mu\text{g/L}$, como ya se mencionó, en J-91 (tablas IV, XLV) y entre 0'44 y 4'53 $\mu\text{g/L}$ en S-91 (tablas VIII, XLV). En este último mes la mayor disminución del contenido de

cobre se apreciaba a partir del "tramo ciego"; en sentido diferente los puntos 5, 9 a 11 y 16 dieron los niveles más altos del año, superando en todos los casos los 3 $\mu\text{g/L}$ (tablas VIII, XLV).

En N-91 se obtuvo el contenido medio más bajo de todo el muestreo y la disminución, en la mayoría de los puntos analizados, es consecuencia del aumento de las precipitaciones así como de la disminución del oxígeno disuelto. Sólo se superaron los 2'00 $\mu\text{g/L}$ en los puntos 7, 8, 10, 13 y 19-21, puntos con características particulares, ya que o bien no corresponden exactamente al curso del río (puntos 7 y 8) o se trata de la zona final, destacando entre ellos el punto 13 (salida del "tramo ciego") que con 5'25 $\mu\text{g/L}$ (tablas XII, XLV) dio la concentración más alta de cobre total de todo el muestreo.

En los meses de E-92 y MY-92 (tabla XLV) se encontraron los niveles medios más altos, similar en el primer caso al de J-91; en todos los muestreos del año 1992 el contenido se halla dentro de un intervalo más estrecho que en el caso de los realizados en 1991, ya que en 1992 se encuentran entre 1'44 y 3'82 $\mu\text{g/L}$ cuando en 1991 oscilaron entre 0'44 y 4'53 $\mu\text{g/L}$.

5.1.3.5. Hierro total. (Tabla XLVI, figuras 21.a y 21.b)

Este metal es el más abundante de los nueve elementos estudiados en las aguas del río Arlanzón, tal como cabía esperar de la naturaleza del terreno por el que discurre el río. Los niveles hallados oscilaron entre 22'51 $\mu\text{g/L}$ en el punto 5 (arroyo

Pradillo) en E-92 y 1381'88 $\mu\text{g/L}$ en el punto 10 (cola del embalse de Uzquiza) en N-91. Como se puede observar el intervalo de concentración en el que se mueve este elemento es muy grande. El hierro es un elemento conflictivo en estas aguas, si se tienen en cuenta las concentraciones indicadas como nivel guía (50 g/L) y concentración máxima permitida (200 $\mu\text{g/L}$) para este metal en el R.D. 1138/1990 (BOE, 1990). Es importante el conocimiento de su concentración dado el uso a que se destinan sus aguas, en especial para determinar si el tratamiento potabilizador a efectuar sobre estas aguas es adecuado o no.

De todos los niveles encontrados se superó generalmente el nivel guía, no alcanzándose esta concentración tan sólo en 26 ocasiones (de un total de 147); la mayoría de las cuales corresponden a puntos de la cabecera del río. En 10 ocasiones se superó la concentración máxima permitida en los puntos y muestreos que se citan a continuación:

Cuadro n° 27: Puntos que superaron la concentración máxima permitida (200 µg/L) (R.D. 1138/1990) (BOE, 1990) para el hierro en las aguas del río Arlanzón.

| Punto | Muestreo | Concentración (µg/L) |
|-------|----------|-------------------------|
| 9 | S-91 | 268'44 |
| | N-91 | 291'07 |
| 10 | S-91 | 341'88 |
| | N-91 | 1381'88 |
| | E-92 | 388'63 |
| | MY-92 | 331'88 |
| 11 | S-91 | 278'75 |
| 12 | S-91 | 336'88 |
| 20 | J-91 | 215'51 |
| | MY-92 | 215'32 |

A la vista de estos resultados se puede observar que la mitad de las ocasiones en que se sobrepasó la concentración máxima permitida corresponden al muestreo efectuado en S-91, y además, a excepción del punto 20, estos niveles tan elevados se presentaron en los puntos más próximos al embalse de Uzquiza, zona rica en hierro.

Si se compara el contenido de hierro observado en el río Arlanzón con los detectados en otros ríos, como el Adaja (GARCIA PUERTAS y col., 1991b) y el Jarama y sus afluentes (TENORIO y TORIJA, 1992), se comprueba que los niveles del río Arlanzón son

superiores a los encontrados para los ríos anteriormente citados en los que existe una contaminación bastante más marcada, sobre todo por lo que se refiere al río Jarama.

En el caso del río Adaja, únicamente se sobrepasa la concentración máxima permitida ($200 \mu\text{g/L}$) en el punto situado tras Avila en los meses de verano, en que se llega a duplicar la misma. El resto de los puntos presenta generalmente valores superiores al nivel guía ($50 \mu\text{g/L}$), excepto para el periodo comprendido entre noviembre 1983 y marzo 1984 (GARCIA PUERTAS y col., 1991b).

En cuanto al río Jarama y sus afluentes, se observan niveles superiores al nivel guía de manera generalizada, excepto en agosto y diciembre de 1985 y enero y marzo de 1986. En sólo ocho ocasiones, de un total de 216, se superó levemente la concentración máxima permitida, salvo en julio de 1986 que se alcanzó 1 mg/L (TENORIO y TORIJA, 1992). Como ya se ha mencionado, los niveles hallados en el río Jarama y sus afluentes son bastante más inferiores, a pesar de su contaminación de origen antropogénico, que los detectados en el río Arlanzón, lo cual nos indica que su enriquecimiento en hierro de manera natural es muy destacada.

El comportamiento de este metal a lo largo del río se describe a continuación basándose en los niveles medios anuales para cada punto; ya en su nacimiento, el río Arlanzón presenta un contenido importante de hierro total ($63.61 \mu\text{g/L}$), debido a los

yacimientos de este metal existentes en la zona. Algo inferior es el contenido medio hallado en el arroyo de Hoyos (n° 2 - 49'36 $\mu\text{g/L}$); éste es el único punto cuyo valor medio no superó el nivel guía. El contenido de hierro en este arroyo está motivado por la mina "Carmina", que como ya se citó con anterioridad, presenta pirita y calcopirita, entre los minerales que constituyen su mena, así como siderita en menor proporción. En el punto 3, tras la unión de este arroyo con el río, el contenido de hierro disminuye levemente (54'49 $\mu\text{g/L}$) respecto al punto 1, originado por el aumento de caudal del río, que produce una dilución de la carga mineral.

Desde el punto 4 al 8 se aprecian valores similares al de la cabecera del río, si bien en el punto 6 (antes de entrar en Pineda de la Sierra) el contenido casi se duplica llegando a 107'32 $\mu\text{g/L}$; este enriquecimiento es consecuencia de la naturaleza del terreno (alternancias del Najerilla), que muestra por toda la formación nódulos de limonita. Llama la atención que en el punto 5 (arroyo Pradillo) no aparece una concentración de hierro mayor que en los puntos precedentes, a pesar de que discurre próximo a la mina de cobre, en la que también existe presencia de minerales de hierro (siderita y oligisto), lo que podría deberse a que dichos puntos anteriores atravesaron unos terrenos todavía más ricos en este metal. En Pineda de la Sierra, su fuente y el canal de desagüe (puntos 7 y 8) presentan una concentración media anual pareja (65'98 y 67'07 $\mu\text{g/L}$ respectivamente). Si se observan los niveles hallados en los diferentes muestreos, se constata que el canal de desagüe

presenta niveles superiores a los encontrados en la fuente, indicando que las aguas residuales de esta población sí son ricas en hierro; sin embargo, el que los niveles medios anuales para estos dos puntos sean similares está motivado por el alto nivel recogido en N-91 en la fuente ($181'57 \mu\text{g/L}$), causado por el caudal tan pobre en el momento de la toma de muestra. Si no se tuviera en cuenta ese muestreo, la concentración media anual de hierro en la fuente sería de $46'72 \mu\text{g/L}$, el nivel más pequeño de todos los puntos muestreados e inferior al nivel guía, y, por tanto, indicando que dicha agua es óptima como potable, en lo referente a este parámetro.

Tras atravesar la citada población (punto 9), el nivel de hierro manifiesta un aumento importante ($153'72 \mu\text{g/L}$), motivado en buena parte por el aporte de aguas residuales, recogidas por el canal de desagüe, como ya se ha constatado. Cuando el río llega al embalse de Uzquiza (punto 10), se ha producido el mayor incremento en la carga de hierro, llegando la concentración media anual de $403'32 \mu\text{g/L}$ a duplicar la concentración máxima permitida. Este fuerte aumento es debido a la naturaleza del terreno, rico en formaciones ferruginosas (metareniscas y pizarras del Ordovícico y alternancias del Najerilla). A la salida del embalse (punto 11) se observa una disminución acusada, y el valor encontrado, de $121'11 \mu\text{g/L}$, sobrepasa únicamente el nivel guía, lo que está originado principalmente por la dilución acaecida en el mismo y por la deposición del hierro en el fondo del embalse.

Después de Villasur de Herreros y previo al "tramo ciego" (punto 12) vuelve a subir el contenido ligeramente ($138'22 \mu\text{g/L}$), incremento que puede deberse a varias causas: disminución del caudal del río, vertidos de la población atravesada y a la naturaleza del terreno (Triásico - conglomerados cuya matriz está enriquecida en hierro).

Al emerger de nuevo a la luz (n° 13), el contenido de hierro no supera los $100 \mu\text{g/L}$; esta disminución en la carga de hierro respecto al punto anterior, está causada por el intercambio iónico producido entre las aguas del río y las calizas y dolomitas del Cretácico presentes en el terreno, las cuales intercambian los metales que están en exceso por calcio y magnesio hasta encontrar el equilibrio entre agua y terreno (CATALAN, 1981; DAVIS y DE WIEST, 1971; HURLBUT y KLEIN, 1988).

En los tres puntos siguientes los niveles se mantienen próximos a los $100 \mu\text{g/L}$ y al llegar a la zona de vertido de la potabilizadora (n°s 17 y 18) el hierro disminuye hasta concentraciones de $87'63$ y $88'09 \mu\text{g/L}$; la disminución en este caso puede estar provocada por la precipitación del hierro a consecuencia de lo oxigenadas que están las aguas (poder de autodepuración). Del tramo final destaca el punto 20 (San Medel de Juarros) en que se obtuvieron $141'50 \mu\text{g/L}$, incremento debido a los vertidos de origen urbano e industrial.

Como puede apreciarse la presencia de hierro total en estas aguas es debida a causas naturales y artificiales, lo que

coincide con lo citado por OLIVES y col. (1995b). El comportamiento de este metal a lo largo del río es similar al encontrado en otro trabajo anterior realizado sobre esta misma zona de estudio, aunque las variaciones sufridas entre las distintas estaciones de muestreo situados en la cuenca alta y en el "tramo ciego" son más drásticas (OLIVES, 1993; OLIVES y col., 1993).

En función del contenido de hierro observado en el río se pueden diferenciar tres situaciones distintas. La primera zona abarca los puntos externos al río en su cuenca alta, es decir, el arroyo de Hoyos (n° 2), arroyo Pradillo (n° 5), fuente y canal de desagüe de Pineda de la Sierra (n° 7 y 8), junto con los puntos situados en el río Arlanzón en su cabecera (n° 1-4). En todos estos puntos, el nivel de hierro fue inferior a los 100 µg/L, oscilando entre 49'36 y 67'07 µg/L. La segunda zona comprende los puntos de muestreo que mayor contenido de hierro presentan, superior a los 100 µg/L, y en donde se llega a superar la concentración máxima permitida. Esta zona abarca desde Pineda de la Sierra hasta el "tramo ciego" (puntos 6-12, excepto los n° 7 y 8) destacando la cola del embalse de Uzquiza (n° 10) por ser el lugar que mayor nivel de hierro presenta de todo el tramo de río estudiado. Su contenido oscila entre 107'32 y 403'32 µg/L. La tercera zona presenta un contenido intermedio entre la primera y la segunda zona, oscilando entre 82'39 y 141'50 µg/L. Esta zona comprende desde el "tramo ciego" hasta Fuentes Blancas (puntos 13-21), destacando los puntos 16 (salida de Arlanzón) y 20 (San Medel de Juarros) por presentar los niveles más elevados.

Las concentraciones medias por muestreo, que superaron en todos los casos el nivel guía, variaron en los diferentes muestreos como se indica a continuación:

$$\begin{aligned} \text{M-92 } (85'22 \text{ } \mu\text{g/L}) &= \text{J-92 } (85'41 \text{ } \mu\text{g/L}) \approx \text{E-92 } (87'47 \text{ } \mu\text{g/L}) \approx \\ \text{MY-92 } (89'47 \text{ } \mu\text{g/L}) &\approx \text{J-91 } (92'41 \text{ } \mu\text{g/L}) < \text{S-91 } (144'51 \text{ } \mu\text{g/L}) \\ &\approx \text{N-91 } (153'95 \text{ } \mu\text{g/L}) \end{aligned}$$

Como se puede apreciar el contenido medio de hierro se mantiene a lo largo del año bastante homogéneo salvo en dos muestreos, S-91 y N-91, que presentan los niveles más elevados, superiores a los 100 $\mu\text{g/L}$. Las razones para que en estos meses el nivel de hierro sea más alto se pueden deber a la elevada temperatura, en el caso del muestreo de S-91, y al bajo nivel de aforo del embalse de Uzquiza, en el caso del muestreo de N-91. En ambos casos, obviamente, se produce una mayor concentración del contenido mineral.

Las variaciones sufridas a lo largo del río son grandes, como se deduce de la existencia de las tres zonas en el tramo estudiado, obteniéndose unos coeficientes de variación porcentual de alrededor del 73'70%. El muestreo que mayor variación sufrió entre sus distintos puntos fue el de N-91, con un 182'35%, mientras que el que menor variación mostró fue el de J-92, con tan solo un 30'87%.

Al comparar los niveles de hierro encontrados en los dos años de estudio se observa que en 1991 este metal aparece en mayor concentración que en 1992.

El muestreo realizado en J-91 (tablas IV, XLVI) presenta un comportamiento similar al descrito al inicio del capítulo como general del río, pero existen ligeras diferencias. Así, los puntos situados en la cola del embalse de Uzquiza y a su salida (nº 10 y 11) muestran el comportamiento contrario, esto es a la salida se ha producido un incremento de contenido. De igual manera ocurre con los puntos situados tras la villa de Arlanzón (nº 16-18), en donde el vertido de los lodos de la potabilizadora sí incrementa la carga en hierro.

En todos los puntos de muestreo, salvo en los nº 1 (nacimiento del río), nº 2 (arroyo de Hoyos) y nº 7 (fuente de Pineda de la Sierra), se sobrepasa el nivel guía y en una ocasión se supera levemente la concentración máxima permitida (nº 20 - San Medel de Juarros).

En S-91 (tablas VIII, XLVI), se alcanzan los niveles más altos del año en la mayoría de puntos (a excepción de los nº 7, 9 y 10). Únicamente el punto nº 2 (arroyo de Hoyos) no superó el nivel guía y en cuatro puntos (9-12) se sobrepasó la concentración máxima permitida. Estos valores más altos están motivados por la más alta temperatura del agua, que aumenta la solubilidad del hierro así como la evapotranspiración.

El muestreo efectuado en N-91 (tablas XII, XLVI) pone de manifiesto que se encontraron contenidos de hierro inferiores a los de S-91 en todos los puntos, excepto en tres (n° 7 - fuente de Pineda de la Sierra, n° 9 - a la salida de dicha población y n° 10 - cola del embalse de Uzquiza), oscilando el contenido entre 32'19 y 1381'88 $\mu\text{g/L}$, valor casi siete veces superior a la concentración máxima permitida. En estos tres puntos se alcanzan las concentraciones máximas del año (181'57 $\mu\text{g/L}$, 291'07 $\mu\text{g/L}$ y 1381'88 $\mu\text{g/L}$ respectivamente). Este hecho viene causado por la disminución del caudal en la fuente y el bajo aforo del embalse, los cuales propician una fuerte concentración del contenido mineral. El descenso de la concentración de hierro en los otros puntos está originado principalmente por el descenso de la temperatura ambiente y del oxígeno disuelto.

Con el inicio de 1992, en E-92 (tablas XVI, XLVI), se produce un cambio en el contenido de hierro total con un descenso grande en la mayoría de las estaciones de muestreo (22'51 - 388'63 $\mu\text{g/L}$), como consecuencia de la baja temperatura del agua y del aumento del pH, que producen una disminución en la solubilidad del hierro. En la primera zona del río (puntos 1-8, salvo el n° 6) sólo superan el nivel guía los puntos situados en el arroyo de Hoyos (n° 2 - 63'13 $\mu\text{g/L}$) y el canal de desagüe (n° 8 - 58'44 $\mu\text{g/L}$). La segunda zona (puntos 6 y 9-12) presenta contenidos que no superan los 100 $\mu\text{g/L}$, con excepción del punto 10 que sobrepasa la concentración máxima permitida, aunque en mucha menor cuantía que en el muestreo anterior (388'63 $\mu\text{g/L}$). En la tercera zona del río (puntos 13-21), los puntos situados en la

zona de Arlanzón (n^o 13-18) aumentan sus niveles de hierro con respecto al muestreo anterior (71'88 - 182'94 µg/L en E-92 frente a 60'00 - 125'94 µg/L en N-91); esto está provocado por el pequeño caudal recogido en el punto 13, a la salida del "tramo ciego", que produce una gran concentración del contenido mineral, hecho observado en la mayoría de los parámetros estudiados. Este hecho es similar a lo que ocurre en el manantial (punto 14).

En M-92 (tablas XX, XLVI) ninguna estación de muestreo supera la concentración máxima permitida. Se diferencian de nuevo dos zonas con comportamiento distinto al de E-92. La primera comprende desde el nacimiento del río hasta el manantial de Arlanzón (puntos 1-14), en la que los niveles de hierro son superiores en M-92 (41'57 - 190'63 µg/L) salvo en la cola del embalse (n^o 10), cuyo contenido desciende hasta valores inferiores a la concentración máxima permitida (190'63 µg/L). El aumento de la concentración está causado por la elevación de la temperatura y la disminución del pH, mientras que el descenso del contenido en el punto n^o 10 es debido al aumento del aforo del embalse, como consecuencia del comienzo del deshielo así como de un mayor número de precipitaciones. Al igual que sucedía en E-92, en este muestreo también se observa un aumento en el contenido de hierro tras el "tramo ciego", siendo el motivo el mismo. La segunda zona se inicia en Arlanzón y llega hasta Fuentes Blancas (puntos 16-21) y en ella produce generalmente una disminución del contenido de hierro.

Cuando se estudian los datos recogidos en **MY-92** (tabla XLVI) y se comparan con el muestreo anterior, se observa que el intervalo de concentración es más amplio; el contenido de hierro varió entre 32'51 y 331'88 $\mu\text{g/L}$ en MY-92 frente a 41'57 - 190'63 $\mu\text{g/L}$ en M-92. En la inmensa mayoría de los puntos de muestreo se registran niveles inferiores a los recogidos en el muestreo anterior, a pesar de que las condiciones del medio (temperatura del agua, pH, oxígeno disuelto) son más favorables al aumento de la solubilidad. Existen dos puntos que sobrepasan la concentración máxima permitida, el n° 10 (cola del embalse de Uzquiza) con 331'88 $\mu\text{g/L}$ y el n° 20 (San Medel de Juarros) con 215'32 $\mu\text{g/L}$. El punto 6 (antes de entrar en Pineda de la Sierra) y el 8 (canal de desagüe de dicha población) superan el nivel guía, mientras que el resto de las estaciones pertenecientes al primer tramo del río no llegan a alcanzarlo.

Por último, en **J-92** (tablas XXVIII, XLVI), que junto con M-92 dieron los contenidos medios más bajos, ninguna estación superó la concentración máxima permitida, quedando en general por encima del nivel guía, que únicamente no se alcanzó en la fuente de Pineda de la Sierra (n° 7) y a la salida del "tramo ciego" (n° 13). La concentración de hierro osciló entre 33'82 y 120'35 $\mu\text{g/L}$. También en este muestreo, se diferencian dos zonas con distinto comportamiento delimitadas por el "tramo ciego". La ~~primera zona~~ (puntos 1-12) presenta un aumento en sus niveles, exceptuando los puntos 9 y 10 (salida de Pineda de la Sierra y cola del embalse de Uzquiza), causado por el mayor número de precipitaciones, que provoca una mayor disolución del terreno atravesado en el primer

caso y un aumento del aforo del embalse y con ello una dilución del contenido mineral en el siguiente caso. En la segunda zona (puntos 13-21) se observa un descenso en su contenido, motivado por el mencionado aumento de precipitaciones al no estar presente este metal de forma natural en el terreno. Destaca el fuerte descenso de la concentración de hierro que se observa tras atravesar el "tramo ciego", siendo incluso mayor que el observado en J-91; en este caso, se vuelve a manifestar el fenómeno de intercambio iónico, porque se recuperó el caudal alcanzado en los tres primeros muestreos en este punto 13.

Las variaciones estacionales (tabla XLVI) sufridas para cada punto de muestreo son inferiores a las producidas para cada muestreo. Los coeficientes de variación porcentual se encuentran en torno al 41'79%, siendo los puntos cuyo contenido permanece más constante los n^{os} 14 (manantial de Arlanzón) y 18 (segundo punto de vertido de la potabilizadora), ambos con un 14'37%, mientras que los puntos cuyos contenidos son más inestables son el n^o 10 (cola del embalse de Uzquiza) y n^o 7 (fuente de Pineda de la Sierra), con un 111'09% y 80'19% respectivamente. Estos coeficientes tan altos son debidos en mayor grado a las grandes variaciones sufridas en sus caudales a lo largo del año.

5.1.3.6. Manganeseo total. (Tabla XLVII, figura 23)

Entre los elementos metálicos estudiados en las aguas del río Arlanzón, este metal ocupa el segundo lugar en abundancia, la cual se debe primordialmente a la naturaleza del terreno, ya que

la presencia de minerales de manganeso junto a los de hierro es frecuente y la sustitución de átomos de hierro por manganeso es un hecho habitual, sobre todo entre los silicatos (BURRIEL y col, 1989; HURLBUT y KLEIN, 1988).

Sin duda, es el elemento más conflictivo en las aguas del río Arlanzón dadas las posibles repercusiones de su elevado contenido sobre la salud humana (DE ZUANE, 1990; HAGUENOER y FURON, 1982; LINDNER, 1995; SORIA y col., 1955). Se ha de tener en cuenta la elevada concentración que presenta, de forma continuada, en la zona del embalse de Uzquiza, de donde, como ya se expuso anteriormente, se toma el agua para el abastecimiento público de la capital de Burgos y otras 27 localidades. En un principio no existían problemas derivados del contenido de hierro y manganeso en el río Arlanzón que pudieran afectar a las poblaciones abastecidas. Con la construcción y puesta en marcha del embalse de Uzquiza, situado sobre una calicata, los contenidos de estos metales empezaron a aumentar de forma continuada, lo que dio origen a pensar que los tratamientos de potabilización del agua debían modificarse. Además, así mismo, la planta potabilizadora al carecer inicialmente de un sistema de tratamiento de los lodos generados durante el periodo estudiado (ver capítulo 2.4.4.), vertía éstos en las proximidades del río, en una zona de cultivos, incrementando de nuevo de forma importante la concentración de manganeso.

El contenido en manganeso de sus aguas osciló entre $2'13 \mu\text{g/L}$ en el punto 14 (manantial de Arlanzón) y $328'76 \mu\text{g/L}$ en el

punto 10 (cola del embalse de Uzquiza), ambos en el muestreo realizado en N-91. En varias ocasiones se superó el nivel guía (20 $\mu\text{g/L}$) y la concentración máxima permitida (50 $\mu\text{g/L}$), recogidos en el R.D. 1138/1990 (BOE, 1990).

De la misma forma que cuando se comentaron los datos de hierro total, parece de gran interés esquematizar los valores de manganeso total que han superado la concentración máxima permitida para una visualización mejor. Así, se puede observar que dicha concentración se sobrepasó en 17 ocasiones:

Cuadro n° 28: Puntos en que se sobrepasó la concentración máxima permitida para el manganeso ($50 \mu\text{g/L}$) (R.D.1138/1990) (BOE, 1990) durante el estudio realizado en las aguas del río Arlanzón.

| Punto | Muestreo | Concentración ($\mu\text{g/L}$) |
|-------|----------|--------------------------------------|
| 7 | N-91 | 178'13 |
| 10 | S-91 | 67'50 |
| | N-91 | 328'76 |
| | E-92 | 96'57 |
| | M-92 | 51'19 |
| | MY-92 | 169'69 |
| | | |
| 11 | J-91 | 70'00 |
| | S-91 | 326'25 |
| | N-91 | 252'50 |
| | E-92 | 174'44 |
| | MY-92 | 146'25 |
| | J-92 | 133'75 |
| 12 | J-91 | 89'69 |
| | S-91 | 261'25 |
| | N-91 | 77'82 |
| | MY-92 | 74'07 |
| | J-92 | 200'32 |

De aquí se deduce que el manganeso superó la concentración máxima permitida señalada por la legislación en un mayor número de ocasiones que el hierro; se observa una coincidencia entre los dos metales, como era de esperar, en cuanto a alguno de los

puntos (10, 11 y 12), con estos niveles tan elevados; sin embargo, en lo que se refiere a los muestreos, en el caso del manganeso total la incidencia es más generalizada.

Si se comparan los niveles de manganeso obtenidos en el río Arlanzón con los detectados en otros ríos, como el río Adaja (GARCIA PUERTAS y col., 1991b) o el río Jarama y sus afluentes (TENORIO y TORIJA, 1992), se observa que el contenido del río Arlanzón es bastante semejante al mostrado por el río Adaja, aunque su concentración máxima ($94 \mu\text{g/L}$), encontrada en el punto situado tras atravesar Avila (GARCIA PUERTAS y col., 1991b), se encuentra muy alejada de los niveles máximos hallados para el río Arlanzón ($328'76 \mu\text{g/L}$). Además, en el río Adaja únicamente en los meses de verano se sobrepasa la concentración máxima permitida ($50 \mu\text{g/L}$) (R.D. 1138/1990) (BOE, 1990); mientras que, como queda reflejado en el cuadro nº 28, en el río Arlanzón en la zona del embalse de Uzquiza se supera ese nivel durante todo el año.

Por lo que respecta al río Jarama y sus afluentes, el contenido de manganeso sobrepasó ampliamente la concentración máxima permitida en un elevado número de ocasiones, siendo el valor máximo de $723'00 \mu\text{g/L}$; los niveles medios superan dicha concentración en 11 puntos de 18 muestreados, evidenciando la ya citada importante contaminación antropogénica (TENORIO y TORIJA, 1992). Los puntos situados en su cabecera presentan contenidos similares a los hallados en el río Arlanzón.

El contenido de manganeso presente en el río Arlanzón es normal para aguas naturales carentes de contaminación artificial importante, con la excepción de la zona del embalse de Uzquiza, cuyo contenido de origen natural se asemeja a los niveles detectados en ríos con vertidos industriales notorios.

El comportamiento del manganeso a lo largo del río, en función de los contenidos medios hallados para cada punto de muestreo, es muy similar al descrito para el hierro, ya que como se ha citado en ocasiones anteriores van asociados los dos metales. En el nacimiento del río (n° 1), el contenido es de 8'06 $\mu\text{g/L}$, presencia debida a los yacimientos ferruginosos existentes en el puerto del Manquillo. En el arroyo de Hoyos (n° 2), el contenido de manganeso es inferior al encontrado en el punto anterior (4'75 $\mu\text{g/L}$); este contenido pudiera ser debido a la naturaleza de los minerales de mina "Carmina". El punto 3, que recoge las aguas del propio río y del arroyo, presenta una concentración de manganeso (7'34 $\mu\text{g/L}$) ligeramente inferior a la del inicio del curso por el efecto diluctor del arroyo; siendo semejante a la del punto siguiente (n° 4 - 7'03 $\mu\text{g/L}$). En el arroyo Pradillo (n° 5), el contenido, de 8'21 $\mu\text{g/L}$, es similar al hallado en el nacimiento del río Arlanzón. Los motivos de su presencia en este último punto son los mismos que los comentados para el punto 1, ya que la mina de cobre presenta también mineralizaciones de hierro (limonita y oligisto principalmente), lo que hace pensar que es bastante probable la existencia de óxidos de manganeso en esta formación.

Tras la unión de este arroyo con el río y previo a su entrada en Pineda de la Sierra (n° 6), al igual que sucedía con el hierro, se incrementa el contenido de manganeso (11'33 $\mu\text{g/L}$), ya que el terreno atravesado es rico en el primero. En esta población, la fuente (n° 7) y el canal de desagüe (n° 8), presentan de forma generalizada un contenido bajo; sin embargo, el valor medio en la fuente supera el nivel guía (28'32 $\mu\text{g/L}$), debido a la elevada concentración encontrada en N-91 (178'13 $\mu\text{g/L}$), más de tres veces superior a la concentración máxima permitida; esto es consecuencia del ya mencionado escaso caudal de la misma en el momento de la toma de muestra. Si no se tuviera en cuenta ese muestreo, la concentración media sería 3'35 $\mu\text{g/L}$, lo que indicaría que se trata del punto con menor contenido en este elemento; esto es lógico, ya que la fuente no tiene porqué atravesar terrenos idénticos al del río, que da origen a diferente contenido en este metal.

El canal de desagüe presenta un nivel medio de 7'69 $\mu\text{g/L}$, lo cual indica que las aguas residuales de esta población no son ricas en este metal, y, por tanto, su aportación es de muy poca importancia. Donde se produce un fuertísimo aumento es en el punto 10, cola del embalse de Uzquiza, en donde el nivel de manganeso llega a ser de 111'50 $\mu\text{g/L}$, contenido que duplica la concentración máxima permitida. Este fuerte incremento, que también se constataba en el caso del hierro, es debido a la naturaleza del terreno cubierto por el embalse del Arlanzón así como a la existencia de formaciones ferruginosas en todo el terreno atravesado. Sin embargo, a diferencia del hierro, que

disminuye su concentración a la salida del embalse (punto n° 11), el manganeso sigue aumentando su contenido ($164'20 \mu\text{g/L}$), lo cual indica la presencia de una calicata, rica probablemente en pirolusita, cubierta por las aguas de este embalse. Tras atravesar Villasur de Herreros (n° 12) y previamente a penetrar en el "tramo ciego", desciende ligeramente el nivel de manganeso ($107'97 \mu\text{g/L}$), hecho motivado por el gran poder de autodepuración del río en este espacio que provoca la precipitación del manganeso al oxidarlo.

Tras el "tramo ciego", al igual que sucedía con el hierro, se produce un fuerte descenso de su contenido, llegando a concentraciones inferiores al nivel guía; en este caso el descenso es mucho más drástico. Este hecho se observa por igual tanto a la salida del "tramo ciego" (n° 13) como en el manantial de Arlanzón (n° 14), con unas concentraciones de $17'79 \mu\text{g/L}$ y $8'39 \mu\text{g/L}$ respectivamente. Esta drástica caída en el contenido de manganeso está provocada por el fuerte intercambio iónico producido entre calcio y manganeso, siendo más acentuado en este caso que en el del hierro, ya que el tamaño atómico es más parejo y, además, pueden intercambiarse tanto a nivel mineral como biológico.

En el "cauce de regadío" (n° 15) se sigue apreciando que disminuye levemente el nivel ($10'72 \mu\text{g/L}$), como consecuencia del aumento del caudal al unirse las aguas del manantial con las del río. Niveles similares se hallan a la salida de esta villa (n° 16 - $13'40 \mu\text{g/L}$), lo que indica que el aporte de sus aguas

residuales carece de importancia con respecto a este elemento. Sin embargo, los lodos vertidos por la potabilizadora sí enriquecen las aguas del río en manganeso, como puede observarse en los contenidos encontrados para los puntos 17 y 18, de 21'05 y 20'55 $\mu\text{g/L}$, concentraciones superiores al nivel guía. En las tres últimas estaciones, la concentración disminuye ligeramente manteniéndose por debajo del nivel guía, debido al intercambio iónico con las calizas miocénicas; estos niveles indican que las aguas residuales, al igual que las de las tres poblaciones anteriores, tampoco contienen manganeso en elevada concentración. Por tanto, se puede concluir que el origen del manganeso en estas aguas se debe a causas artificiales y principalmente naturales (OLIVES y col., 1995b).

Si se compara este estudio con otros realizados (OLIVES, 1993; OLIVES y col., 1993), es de resaltar que el contenido de manganeso en las dos zonas problemáticas (embalse de Uzquiza y zona de vertido de la potabilizadora) es algo inferior en esta ocasión; estos hechos significan que la cesión de manganeso por parte de la calicata va siendo menor, y, por tanto, el problema de la elevada concentración de este metal fue temporal. Por otra parte, al ser menor el contenido en las aguas del embalse será menor el contenido en los lodos. Se debe hacer mención a que está previsto corregir este problema con el tratamiento de los mismos en la planta potabilizadora del agua de consumo burgalesa.

Igual que en ocasiones anteriores, en función de los datos de concentración de manganeso a lo largo del tramo de río

estudiado, se diferencian tres zonas, que se asemejan a las halladas para el hierro: la primera zona abarca desde el nacimiento hasta la salida de Pineda de la Sierra (puntos 1-9), donde el contenido es bajo, inferior al nivel guía. La segunda zona comprende desde el embalse de Uzquiza hasta el "tramo ciego" (puntos 10-12), donde se alcanzan las concentraciones más altas, superando en gran medida la concentración máxima permitida. Y la tercera zona comprende la cuenca baja, desde el "tramo ciego" hasta Fuentes Blancas (puntos 13-21), en donde el contenido es ligeramente superior al mostrado por la primera zona, superando mínimamente el nivel guía. En esta última zona destacan los puntos situados en el área de vertido de la potabilizadora (n^{os} 17 y 18) por su mayor contenido.

El contenido medio por muestreo varió a lo largo del año de esta manera:

$$\begin{aligned} M-92 \ (13'38 \ \mu\text{g/L}) &\approx J-91 \ (19'87 \ \mu\text{g/L}) \approx E-92 \ (24'35 \ \mu\text{g/L}) \approx \\ MY-92 \ (28'63 \ \mu\text{g/L}) &= J-92 \ (29'33 \ \mu\text{g/L}) < S-91 \ (40'94 \ \mu\text{g/L}) \\ &\approx N-91 \ (48'31 \ \mu\text{g/L}) \end{aligned}$$

Este comportamiento es similar al descrito para el hierro, encontrándose los niveles más altos en S-91 y N-91 por idénticas razones. En la mayoría de los muestreos el nivel medio es superior al nivel guía, y en el caso de N-91 está muy próximo a igualar la concentración máxima permitida.

El manganeso es el elemento que sufre mayores variaciones en su contenido a lo largo del río, con un coeficiente de variación porcentual alrededor de 152'54%, siendo el muestreo cuyo contenido se mantuvo más homogéneo el realizado en M-92 (96'25%) y el que fue más inestable el que tuvo lugar en S-91, con 204'28%.

El muestreo de J-91 presenta un comportamiento al descrito anteriormente (tres zonas bien diferenciadas), en que su contenido varía entre 2'94 y 89'69 $\mu\text{g/L}$ (tabla IV). Resalta en este muestreo el nivel obtenido en la zona de vertido de la potabilizadora (punto n° 17 - 36'88 $\mu\text{g/L}$) por ser el más alto en esta zona durante todo el año muestreado. Además de este punto, sobrepasaron el nivel guía los puntos n° 10 (cola del embalse de Uzquiza) y n° 19 (Ibeas de Juarros), y la concentración máxima permitida los puntos n° 11 (salida del embalse) y n° 12 (previo al "tramo ciego").

En S-91, se diferencian dos zonas con comportamiento distinto con respecto al muestreo anterior. En la primera zona, comprendida entre el nacimiento y la salida de Arlanzón (puntos 1-16), se produce un fuerte incremento en su concentración, sobre todo en la zona del embalse, pasando a 3'07 - 326'25 $\mu\text{g/L}$. Este fuerte aumento es consecuencia del ascenso de la temperatura y del descenso del pH, condiciones que favorecen el aumento de la solubilidad, así como que en este muestreo se observa la mayor concentración de oxígeno disuelto. En la segunda zona, formada por los puntos 17-21 (zona de vertido de la planta potabilizadora

- Fuentes Blancas), sin embargo, se observa un descenso en la concentración de manganeso, debido al aumento del caudal del río diluyendo su carga mineral global. En este muestreo se supera el nivel guía en el punto 9 (salida de Pineda de la Sierra) y la concentración máxima permitida en los puntos 10-12 (cola del embalse de Uzquiza hasta el "tramo ciego").

En el muestreo de N-91 (tablas XII, XLVII), el contenido de manganeso osciló entre 2'13 y 328'76 $\mu\text{g/L}$; se superó el nivel guía en dos puntos: n° 9 (salida de Pineda de la Sierra) y n° 18 (segundo punto de vertido de la potabilizadora), y la concentración máxima permitida en tres puntos: 10, 11 y 12 (cola del embalse de Uzquiza hasta el "tramo ciego").

Su comportamiento es similar al del hierro y está motivado por las mismas razones, esto es, disminución de la temperatura ambiente y del oxígeno disuelto, así como un mayor número de precipitaciones que hicieron disminuir los niveles de manganeso en la primera zona (puntos 1 a 6); o la disminución de caudal en la fuente y bajo aforo del embalse que dieron lugar a un incremento de los niveles en la segunda zona (puntos 7 a 10), si bien es de resaltar que en este caso la concentración de manganeso no aumenta tras atravesar el embalse, predominando el efecto diluctor del aumento del caudal, ya que en las condiciones anteriormente descritas la disolución del manganeso está bastante desfavorecida. En el tercer tramo destaca el aumento del nivel de manganeso en la zona de vertido de la potabilizadora, ya que al

haber un mayor número de precipitaciones se produce un mayor arrastre de los lodos hacia el río.

En E-92 (tabla XLVII) también se diferencian tres zonas, pero con un comportamiento distinto que el del muestreo anterior, no coincidiendo plenamente con las descritas en N-91 y variando entre 3'57 y 174'44 $\mu\text{g/L}$. En E-92, en la primera zona (puntos 1-8) y en la tercera (puntos 13-21) se produce un aumento en la concentración de manganeso, debido a la disminución del caudal provocado por las heladas; mientras en la segunda zona (puntos 9-12) se experimenta un gran descenso del contenido, ya que las condiciones son muy desfavorables para la solubilización del manganeso, y, por tanto, al ser ésta la zona más rica en el metal es donde se ponen de manifiesto en mayor grado las condiciones desfavorables. Resalta patente en este muestreo, el hecho de que apenas disminuye la concentración de manganeso al atravesar el "tramo ciego", como consecuencia de la gran disminución del caudal en este punto (n° 13). Pero esta situación carece de peligro, pues los puntos situados antes y después de dicho tramo (n° 12 y 13) presentan concentraciones ligeramente superiores al nivel guía.

Los análisis efectuados evidencian un menor contenido de manganeso en M-92 (tablas XX, XLVII), entre 3'35 y 51'19 $\mu\text{g/L}$, donde sólo se superó la concentración máxima permitida en un punto, cola del embalse de Uzquiza, y en dos puntos el nivel guía: a la salida del embalse y a la salida del "tramo ciego". Este muestreo es el único en el que no se produce una disminución

del contenido de manganeso tras atravesar el "tramo ciego", provocado por el pequeño caudal del río en este punto; sin embargo, en el manantial (n° 14) sí se produce esa disminución del contenido, como en todos los muestreos, pues su caudal permanece más o menos constante a lo largo del año.

Por su parte, en **MY-92** (tablas XXIV, XLVII) el manganeso aumenta en la gran mayoría de las estaciones de muestreo (2'47 - 169'69 $\mu\text{g/L}$) debido al aumento de la temperatura y una disminución del número de precipitaciones. Se sobrepasa el nivel guía en un único punto, el n° 13, y en tres puntos, n°s 10 a 12 (cola del embalse de Uzquiza hasta el "tramo ciego"), la concentración máxima permitida.

El muestreo de **J-92** (tablas XXVIII, XLVII), presenta la particularidad de que se van a distinguir cuatro zonas. La primera está constituida por los puntos 1-7 (nacimiento hasta la fuente de Pineda de la Sierra), en donde se produce un ligero ascenso de la concentración de manganeso respecto al muestreo de MY-92. La segunda zona está formada por los puntos 8-11 (canal de desagüe hasta la salida del embalse de Uzquiza), en la que se observa una disminución del contenido de manganeso, puesto que el aforo del embalse es el máximo del año; este descenso es más pronunciado en el punto 10 (cola del embalse), corroborando la idea anteriormente expuesta de que el enriquecimiento se produce en el embalse. La tercera zona abarca desde antes del "tramo ciego" hasta la zona de vertido de la potabilizadora (puntos 12-18), y en donde la concentración de manganeso aumenta, ya que

durante este muestreo el "tramo ciego" desapareció, y, por tanto, el intercambio iónico producido fue menor. Por este motivo, los puntos 14 y 15 (manantial y "cauce de regadío") superan el nivel guía. Además, existe un aumento en el número de precipitaciones, por lo que se produce un mayor arrastre de los lodos, lo cual se traduce en un aumento de los niveles de manganeso, por encima del nivel guía, en dicha zona (puntos 17 y 18). La cuarta zona consta de los tres últimos puntos (n^{os} 19-21), en los que vuelve a descender muy levemente el contenido, como consecuencia del mayor número de precipitaciones, que en este caso provocan la dilución al dar lugar a un mayor caudal.

Durante este muestreo el contenido de manganeso osciló entre 2'75 y 200'32 $\mu\text{g/L}$, sobrepasándose el nivel guía en cinco puntos, los cuatro ya citados y el n^o 10 (cola del embalse de Uzquiza), mientras que la concentración máxima permitida se superó en tan sólo dos puntos, n^o 11 (salida del embalse) y n^o 12 (antes del "tramo ciego").

Las variaciones estacionales sufridas son mucho menores que las sufridas a lo largo del río en cada muestreo. Los coeficientes de variación porcentual se hallan en torno al 59'45%. Los puntos que presentaron unos niveles más homogéneos a lo largo del año fueron Fuentes Blancas (n^o 21) y el anterior a Pineda de la Sierra (n^o 6), con coeficientes de variación porcentual de 26'45% y 26'83% respectivamente, mientras que los puntos cuyo contenido varió más fueron la cola del embalse (n^o 10) y la fuente de Pineda de la Sierra (n^o 7), con 96'04% y

233'24% respectivamente, originado por las variaciones tan grandes registradas en sus caudales.

5.1.3.7. Níquel total. (Tabla XLVIII, figura 25)

Las aguas del río Arlanzón presentan un pobre contenido en este metal, aunque superior al hallado para cadmio, cobalto, cromo y cobre; al igual que estos elementos, el níquel posee una movilidad geoquímica pequeña, pero mayor que la de ellos (CATALAN y CATALAN, 1987). Este metal es indicativo de contaminación de origen antropogénico cuando se presenta en las aguas en una concentración importante (FÖRSTNER y WITTMANN, 1981; HAMDY y POST, 1985; TALBOT y CHEGWIDDEN, 1983). Por ello, su contenido tan bajo corrobora lo descrito hasta el momento de que estas aguas están muy poco contaminadas por el hombre.

El contenido de níquel varió a lo largo de todo el estudio realizado entre 0'54 $\mu\text{g/L}$ en el arroyo de Hoyos (n° 2) en J-91 y 11'88 $\mu\text{g/L}$ a la salida del "tramo ciego" (n° 13) en E-92. En cuatro ocasiones, tres en E-92 y una en M-92, no se alcanzaron niveles detectables por medio del método aplicado. Los niveles hallados están alejados de la concentración máxima permitida para este elemento (50 $\mu\text{g/L}$), considerado como tóxico en un agua potable y recogido en el R.D. 1138/1990 (BOE, 1990).

Teniendo en cuenta los niveles medios anuales obtenidos para cada estación de muestreo, se comenta a continuación el comportamiento del contenido de níquel a lo largo del río: en el

nacimiento (n° 1) su nivel es muy pequeño ($1'66 \mu\text{g/L}$); su presencia puede deberse a que este metal puede acompañar y sustituir al hierro en sus minerales y, como ya se ha mencionado con anterioridad, esta zona es muy rica en hierro. El contenido encontrado en el arroyo de Hoyos (n° 2) es superior ($2'06 \mu\text{g/L}$), debido a que entre los minerales presentes en mina "Carmina" pueden hallarse los minerales de níquel que pueden acompañar en pequeña proporción a la pirita y calcopirita (pirrotita, bravoita, gersdorffita, cobaltita, skutterudita, cloantita, esmaltina, ...) (BURRIEL y col., 1989; HURLBUT y KLEIN, 1988; PEREDA, 1986). Tras la unión de este arroyo con el río, en el punto n° 3, la concentración desciende ($1'55 \mu\text{g/L}$) por efecto dilutor.

El contenido presenta ligeras oscilaciones en los puntos siguientes, en que los ascensos son debidos a la naturaleza ferruginosa del terreno en la primera zona; en el caso de los puntos 10 y 11 (cola y salida del embalse de Uzquiza), a la cesión de este metal por parte de la calicata que constituye el fondo del embalse de Uzquiza, y a la salida del "tramo ciego" (n° 13) se produce el mayor aumento del contenido de níquel, en que casi se duplica su concentración, llegando a $6'09 \mu\text{g/L}$, debido a la presencia de la ya citada laguna de inundación, que también provoca el ascenso de la concentración de cadmio, cobalto y cromo.

En el caso del punto 7 (fuente de Pineda de la Sierra), el bajo contenido de níquel, de $1'37 \mu\text{g/L}$, da idea de la bondad del

agua respecto a este metal; algo parecido ocurre en el manantial de Arlanzón (n° 14), que presenta un nivel algo mayor, de 4'24 $\mu\text{g/L}$, pero todavía muy alejado de los valores considerados peligrosos para la salud.

Finalmente, se observa otro incremento importante en los tres últimos puntos (n° 19-21), en donde al ser más grandes las poblaciones y aparecer las primeras industrias, existen vertidos de aguas residuales que producen una contaminación del río más acusada, tal y como sucedía con otros metales indicativos de contaminación antropogénica, como cadmio, cobalto y cromo. En esta zona se obtienen concentraciones que oscilan entre 5'07 y 6'59 $\mu\text{g/L}$.

En el río se diferencian dos zonas delimitadas por el "tramo ciego" que coinciden con las descritas para cadmio, cobalto y cromo. En la ~~primera zona~~, puntos 1-12, el contenido de níquel es muy pequeño y su presencia es debida únicamente a causas naturales. En la ~~segunda zona~~, puntos 13-21, los niveles de níquel alcanzados son más importantes y su presencia se debe tanto a factores naturales como artificiales. En esta zona destacan los puntos 13 y 19-21 por ser los que mayor concentración alcanzan.

A la vista de lo comentado más arriba, y de acuerdo con OLIVES y col. (1995b), se comprueba que la presencia de níquel en las aguas del río Arlanzón es debida a causas naturales y, en el último tramo, también, artificiales.

El contenido de níquel a lo largo del río se mantiene bastante constante, obteniéndose unos coeficientes de variación porcentual en torno al 57'29%, siendo el muestreo cuya concentración fue más homogénea el realizado en J-92, con un 47'47%, y el que mostró un contenido más variable el realizado en E-92, con un 76'30%.

Si se observan las concentraciones medias por muestreo, su comportamiento a lo largo del año es similar al hallado para el cobalto, ya que ambos metales pueden encontrarse asociados en la naturaleza. La secuencia de valores medios fue la siguiente:

$$\begin{aligned} \text{J-91 } (2'30 \text{ } \mu\text{g/L}) &\approx \text{S-91 } (2'56 \text{ } \mu\text{g/L}) = \text{J-92 } (2'58 \text{ } \mu\text{g/L}) \approx \\ \text{MY-92 } (2'74 \text{ } \mu\text{g/L}) &< \text{N-91 } (3'66 \text{ } \mu\text{g/L}) < \text{E-92 } (4'06 \text{ } \mu\text{g/L}) \approx \\ \text{M-92 } (4'55 \text{ } \mu\text{g/L}) \end{aligned}$$

Se comprueba que en los meses de primavera y verano el contenido es similar y más pequeño que en otoño, y en éste menor que en invierno, cuando se alcanzan las concentraciones más elevadas.

En J-91 el comportamiento de este metal se ajusta perfectamente al descrito con anterioridad para el estudio global, oscilando su contenido entre 0'54 y 5'50 $\mu\text{g/L}$ (tabla IV).

En S-91 (tablas VIII, XLVIII), se diferencian dos zonas con comportamiento distinto al del muestreo anterior. En la primera zona, que está constituida por los puntos situados entre el

nacimiento y el embalse de Uzquiza (puntos 1-10), se observan niveles más altos que en J-91 como consecuencia de la mayor temperatura ambiental. Por el contrario, en la segunda zona, formada por el resto de los puntos muestreados (puntos 11-21), se encontró un menor contenido de níquel, ya que en esta zona aumentó el caudal del río por el vaciado del embalse del Arlanzón.

El contenido osciló entre 1'07 y 7'38 $\mu\text{g/L}$, siendo esta última concentración la máxima obtenida en el punto 2 (arroyo de Hoyos) durante todo el muestreo por ser a su vez la temperatura ambiental la mayor del año.

Se observa cómo en N-91 (tablas XII, XLVIII), se produce un aumento generalizado del contenido de níquel, pasando a ser de 1'03 - 9'19 $\mu\text{g/L}$, cuyo valor medio fue incluso superior a los de MY-92 y J-92. En el embalse de Uzquiza, tanto para el punto 10 como para el 11, se encontraron los niveles más altos, debido al bajo nivel de aforo del mismo que produjo una concentración de su carga mineral, igual que ocurría en el caso del hierro y del manganeso. También se obtiene el nivel máximo en la fuente de Pineda de la Sierra (nº 7), motivado por el pequeño caudal de la misma en el momento de la toma. Este hecho también se manifiesta en el caso del hierro y del manganeso, pero en mucha mayor proporción.

En E-92 (tablas XVI, XLVIII) sigue aumentando la concentración de níquel (desde no detectado hasta 11'88 $\mu\text{g/L}$) por la disminución del caudal del río provocada por las heladas. Al

igual que sucedía con cadmio, cobalto y cromo, el punto 13 (salida del "tramo ciego") presenta el contenido más elevado de todo el año, debido a la gran concentración de toda su carga mineral provocada por la notable disminución de su caudal.

En M-92 (tablas XX, XLVIII), se distinguen nuevamente dos zonas con distinto comportamiento con respecto al muestreo anterior limitados por el embalse de Uzquiza. En la primera zona, puntos 1-10, se produce un aumento ligero del contenido (1'88 - 3'44 $\mu\text{g/L}$ en M-92 frente a 0'94 - 2'50 $\mu\text{g/L}$ en E-92) que puede deberse al aumento de las precipitaciones y de la temperatura ambiental provocando un mayor arrastre del níquel existente en el terreno. En la segunda zona, puntos 11-21, se observa un leve descenso de la concentración de níquel (3'44 - 9'38 $\mu\text{g/L}$ en M-92 frente a 4'38 - 11'88 $\mu\text{g/L}$ en E-92) motivado por ese aumento del caudal del río. Destaca el valor de concentración hallado en la zona de vertido de la potabilizadora (n° 17 - 5'63 $\mu\text{g/L}$) que es el nivel máximo encontrado en esta zona durante todo el año estudiado, ya que al ser mayor el caudal del río y haber más precipitaciones se produjo un mayor arrastre y disolución de los lodos vertidos. También destaca el alto contenido del punto 13 (salida del "tramo ciego"), como sucedía con cadmio, cobalto y cromo. En el embalse de Uzquiza no se observa un aumento del nivel de níquel.

Destaca una disminución del contenido en todas las estaciones de muestreo en MY-92 (tablas XXIV, XLVIII), oscilando la concentración entre 0'91 y 5'76 $\mu\text{g/L}$. El valor máximo, como en

los muestreos de E-92 y M-92, se obtiene a la salida del "tramo ciego", hecho también observado para los tres metales anteriormente citados.

En J-92 (tablas XXVIII, XLVIII), nuevamente se diferencian dos zonas, pero esta vez delimitadas por Pineda de la Sierra. La primera zona, constituida por los puntos 1-6, muestra un ascenso muy leve de los niveles de níquel ($1'06 - 3'69 \mu\text{g/L}$ en J-92 frente a $0'91 - 2'07 \mu\text{g/L}$ en MY-92), ya que al haber un mayor número de precipitaciones se produce un mayor arrastre del níquel del terreno. La segunda zona consta de los puntos 7-21 y presenta niveles algo más bajos, hecho causado también por el aumento de las precipitaciones, que dieron lugar a un aumento del caudal y, por tanto, una ligera dilución del contenido; así, en esta zona, el contenido osciló entre $0'97$ y $4'72 \mu\text{g/L}$, mientras que en MY-92 fue de $1'13 - 5'76 \mu\text{g/L}$.

El contenido de níquel en cada punto de muestreo se mantuvo bastante constante a lo largo del año, obteniéndose unos coeficientes de variación porcentual de alrededor del 46'54%. El punto de muestreo que sufrió una mayor variación en su contenido de níquel fue el arroyo de Hoyos (n° 2), con un 118'90%, causado por las condiciones climáticas que hacen que la disolución de los minerales de níquel sea más o menos grande. El punto de muestreo cuyo contenido fue más homogéneo fue el segundo punto de vertido de la planta potabilizadora (n° 18), con un 23'98%, gracias al poder de autodepuración del río, que controla las sobrecargas de

níquel producidas por la disolución de la laguna de inundación y de los lodos de la potabilizadora.

5.1.3.8. Plomo total. (Tabla XLIX, figura 27)

El plomo presenta un contenido ligeramente superior al encontrado en el caso del níquel. Como él, el plomo también es indicador de contaminación antropogénica y posee poca movilidad geoquímica, aunque superior a aquel (CATALAN y CATALAN, 1987).

El intervalo de concentración para este elemento fue de 1'56 $\mu\text{g/L}$ en los puntos situados en Pineda de la Sierra, la fuente (n° 7) y el canal de desagüe (n° 8), en S-91 y 28'51 $\mu\text{g/L}$ en el arroyo de Hoyos (n° 2) en E-92. El margen de concentración es más amplio que el observado en el caso de cadmio, cobalto, cromo y níquel, elementos indicadores de contaminación, pero todavía se encuentra alejado de la concentración máxima permitida (50 $\mu\text{g/L}$) por la legislación vigente para un agua potable (R.D. 1138/1990) (BOE, 1990).

Los puntos que presentan un mayor contenido en plomo son el n° 2 (arroyo de Hoyos), n° 13 (salida del "tramo ciego"), n° 20 (San Medel de Juarros) y n° 21 (Fuentes Blancas), con una concentración media anual superior a 10 $\mu\text{g/L}$. Mientras los puntos con un contenido menor son los situados en Pineda de la Sierra, n° 7 (fuente) y n° 8 (canal de desagüe), con una concentración inferior a 4 $\mu\text{g/L}$.

Tras los niveles encontrados para los elementos cadmio, cobalto, cromo, níquel y plomo, que indican con su presencia la existencia de contaminación de origen artificial, se puede deducir que las aguas del río Arlanzón son muy puras, pero muestran una incipiente contaminación antropogénica en las proximidades a la ciudad de Burgos, sobre todo a partir de San Medel de Juarros.

El comportamiento de este metal a lo largo del río, teniendo en cuenta las concentraciones medias anuales en cada punto de muestreo, es como se expone a continuación: en su nacimiento (n° 1) presenta un contenido muy pequeño ($3'76 \mu\text{g/L}$), típico de ríos de alta montaña sin ningún foco de contaminación; sin embargo, en el arroyo de Hoyos (n° 2) se observa un contenido muy alto ($12'97 \mu\text{g/L}$), causado por la presencia entre los minerales que forman la mena de la mina "Carmina", de galena y posiblemente otros asociados, tales como cerusita, anglesita y crocoíta. Debido al aporte que recibe el río tras la unión de este arroyo, en el punto n° 3 casi se duplica su contenido ($6'39 \mu\text{g/L}$).

En los puntos n° 4 y 5, el contenido de plomo es algo menor, entre $5'50$ y $6'00 \mu\text{g/L}$, motivado, en el primer punto, por una ligera dilución y, en el segundo punto (arroyo Pradillo), por la presencia de algunos minerales de plomo que también pueden aparecer junto a la limonita y otros óxidos de hierro (HURLBUT y KLEIN, 1988), abundantes en toda la cuenca alta del río. Tras un leve ascenso en el punto 6 (anterior a Pineda de la Sierra), debido así mismo al tipo de terreno, tanto la fuente (n° 7) como

el canal de desagüe (n° 8) presentaron las concentraciones de plomo más pequeñas de todos los puntos muestreados, como ya se comentó anteriormente, similares a la hallada en el nacimiento del río, y que fueron de 3'28 y 3'21 $\mu\text{g/L}$ respectivamente. Tras atravesar Pineda de la Sierra (n° 9), el contenido en plomo del río disminuye (4'45 $\mu\text{g/L}$) respecto al punto anterior a dicha población (n° 6), indicando que la contaminación debida a vertidos de origen urbano es de escasa importancia.

El contenido sigue descendiendo en las tres estaciones siguientes; en la cola del embalse de Uzquiza (n° 10) se obtiene una concentración media de 4'16 $\mu\text{g/L}$ y algo más baja a su salida (n° 11 - 3'54 $\mu\text{g/L}$), lo que significa que su fondo no contiene apreciablemente este elemento. Debido a la disminución del caudal del río en el punto situado antes del "tramo ciego" (n° 12) se produce un levísimo aumento (4'04 $\mu\text{g/L}$); a la salida de dicho tramo (n° 13) se observa, al igual que sucedía con cadmio, cobalto, cromo y níquel, el mayor incremento de concentración de este metal a lo largo del tramo de río estudiado, alcanzando un contenido medio de 12'17 $\mu\text{g/L}$. Como ocurría con los otros elementos citados, este incremento se debe a la laguna de inundación existente en esta zona.

Desde el manantial de Arlanzón hasta los tres últimos puntos (n°s 14-21), los niveles, algo superiores a los encontrados antes del "tramo ciego", se mantienen próximos a los 7-8 $\mu\text{g/L}$. Es de destacar en la zona de vertido de la potabilizadora el aumento de la carga de plomo debido a los lodos vertidos que enriquecen las

aguas en este metal de tan conocido carácter tóxico; igual que ocurría con el manganeso. El nivel máximo del río se alcanza al llegar a Burgos en el punto 21, con $14'78 \mu\text{g/L}$, lo que significa que en esta zona la contaminación antropogénica (vertidos urbanos, industrias, proximidad del tráfico rodado) sí que empieza a tomar importancia.

En resumen, la presencia de plomo en las aguas del río Arlanzón se debe tanto a origen natural como artificial, como ya indicaban OLIVES y col. en 1995 (1995a).

Se diferencian en el río dos zonas en función del contenido de plomo, que coinciden plenamente con las descritas para cadmio, cobalto, cromo y níquel. Estas zonas están limitadas por la presencia del "tramo ciego". La ~~primera zona~~ está constituida por los puntos 1 a 12. En ella, el contenido en plomo es algo menor que el mostrado por la segunda zona y es debido únicamente a causas naturales (mina "Carmina" y naturaleza del terreno). Destaca por su mayor contenido el arroyo de Hoyos (n° 2). La ~~segunda zona~~, formada por los puntos 13 a 21, presenta mayor contenido de plomo, lo que está motivado por causas naturales (laguna de inundación) y artificiales (lodos de la potabilizadora, tráfico y residuos urbanos e industriales). Resaltan por su mayor contenido los puntos situados tras el "tramo ciego" (n° 13), San Medel de Juarros (n° 20) y Fuentes Blancas (n° 21).

El contenido de plomo varió a lo largo del año de la siguiente manera, si se tienen en cuenta las concentraciones medias por muestreo:

$$\begin{aligned} S-91 \ (4'58 \ \mu\text{g/L}) &\approx N-91 \ (5'30 \ \mu\text{g/L}) = J-91 \ (5'40 \ \mu\text{g/L}) < \\ M-92 \ (7'60 \ \mu\text{g/L}) &< E-92 \ (8'61 \ \mu\text{g/L}) \approx J-92 \ (8'82 \ \mu\text{g/L}) \approx \\ MY-92 \ (9'07 \ \mu\text{g/L}) \end{aligned}$$

Se observa cómo los contenidos son similares entre sí en los tres muestreos realizados en 1991 y a su vez en los cuatro realizados en 1992. La concentración es mayor en este último año, situación opuesta a la encontrada para el hierro, ya que el contenido de éste era inferior en 1992.

Las variaciones sufridas a lo largo del río son ligeramente superiores a las mostradas por el níquel, con unos coeficientes de variación porcentual de alrededor del 62'42%. El muestreo cuyo contenido fue más constante fue el realizado en N-91, con un coeficiente de variación porcentual del 48'68%, mientras que el correspondiente a S-91 presentó las mayores oscilaciones, con un 89'54% de coeficiente de variación porcentual, lo que estuvo motivado por el alto contenido encontrado en el punto 6.

Igual que ha sucedido con la mayoría de los metales estudiados, el muestreo realizado en J-91 (tabla IV) posee un comportamiento similar al descrito anteriormente como general del río, oscilando su contenido entre 2'03 y 12'35 $\mu\text{g/L}$.

En S-91 (tablas VIII, XLIX, se produce una disminución generalizada del contenido de plomo en la mayoría de las estaciones de muestreo, con excepción de cuatro puntos: zona del embalse de Uzquiza (n^{os} 10-12) y antes de penetrar en Pineda de la Sierra (n^o 6), oscilando la concentración entre 1'56 y 8'13 $\mu\text{g/L}$, sin tener en cuenta el alto valor hallado en el punto 6 (21'38 $\mu\text{g/L}$). Este elevado nivel puede deberse a un afloramiento de agua subterránea proveniente de la zona de mina "Carmina", ya que en esta zona también se produce un aumento importante del contenido de cinc, o bien, a una contaminación puntual. El descenso general de la concentración de plomo se debe a la dilución provocada por el aumento del caudal, motivado por el vaciado del embalse del Arlanzón. El "tramo ciego" apenas origina un incremento de su concentración al atravesarlo (punto 12 - 3'50 $\mu\text{g/L}$ y punto 13 - 4'01 $\mu\text{g/L}$).

En N-91 (tabla XLIX), se produce un leve ascenso en casi todos los puntos de muestreo, variando la concentración entre 1'97 y 11'54 $\mu\text{g/L}$, aumento que continúa en E-92, si bien en esta ocasión el ascenso es más importante, sobre todo en las estaciones en que se produce el mayor aporte de este metal (n^{os} 2, 13, 19-21). El contenido varió entre 2'32 y 28'51 $\mu\text{g/L}$ y el aumento fue provocado por la disminución del caudal a consecuencia de las heladas. Se considera de interés resaltar que el punto 13 (salida del "tramo ciego") presenta un comportamiento semejante al citado para conductividad, residuo seco, sólidos disueltos totales, cadmio, cobalto, cromo y níquel.

Si se continúa avanzando cronológicamente en el estudio por muestreos, se observa que en M-92 (tablas XX, XLIX) se diferencian dos zonas en el río delimitadas igualmente por el "tramo ciego" pero con distinto comportamiento que el correspondiente al muestreo anterior. En la primera zona, constituida por los puntos 1 a 12, el contenido de plomo es similar al encontrado en E-92 salvo en el arroyo de Hoyos (n° 2), en que es mucho menor (2'72 - 16'25 $\mu\text{g/L}$ en M-92 frente a 2'32 - 28'51 $\mu\text{g/L}$ en E-92). En la segunda zona, formada por los puntos 13 a 21, se produce un leve descenso del contenido de plomo excepto en Fuentes Blancas (n° 21) (5'88 - 20'32 $\mu\text{g/L}$ en M-92 frente a 6'66 - 19'69 $\mu\text{g/L}$ en E-92). Este descenso en los niveles de plomo es consecuencia del comienzo del deshielo y del aumento de las precipitaciones. También en este muestreo el punto 13 se comporta como los parámetros citados anteriormente.

En MY-92 (tablas XXIV, XLIX) se distinguen dos zonas diferentes a las comentadas más arriba y definidas la primera de ellas por los tres primeros puntos (1-3) y la segunda por los restantes. En la zona de los puntos 1 a 3 se encontró una menor concentración de plomo (3'31 - 5'97 $\mu\text{g/L}$) que en M-92 (4'51 - 16'25 $\mu\text{g/L}$). En la segunda zona se observó un aumento del contenido en la mayoría de las estaciones (3'63 - 19'51 $\mu\text{g/L}$ en MY-92 frente a 2'72 - 20'32 $\mu\text{g/L}$ en M-92) debido a la mayor temperatura del agua y mayor evapotranspiración. El comportamiento del punto 13 es idéntico al ya mencionado para los muestreos de E-92 y M-92.

Una vez más, en J-92 (tablas XXIX, XLIX) se distinguen dos zonas, que son iguales a las descritas en el muestreo realizado en M-92, delimitadas por el "tramo ciego". En la primera zona (puntos 1-12) el contenido de plomo, superior en general al de MY-92, es más importante en los puntos n° 2 (arroyo de Hoyos), n° 3 (tras la unión del citado arroyo con el río) y n° 12 (previo al "tramo ciego"). En esta zona el contenido varía entre 4'28 y 23'16 $\mu\text{g/L}$ frente a 3'31 - 12'38 $\mu\text{g/L}$ observado en el muestreo anterior. En este tramo se hace sentir con más fuerza el aumento del número de precipitaciones, que provocan una mayor disolución del plomo procedente de mina "Carmina". En la segunda zona (puntos 13-21), sin embargo, se produce un descenso del contenido de plomo motivado por el citado aumento de las precipitaciones, que provocan un aumento del caudal y, por tanto, una dilución del contenido mineral. En esta zona la concentración de plomo oscila entre 5'72 y 14'44 $\mu\text{g/L}$ frente a 9'16 - 19'51 $\mu\text{g/L}$ en el muestreo anterior.

Las variaciones estacionales del contenido de plomo producidas en cada punto de muestreo a lo largo del año no son muy elevadas, obteniéndose unos coeficientes de variación porcentual en torno al 43'03%, siendo el punto n° 11 (salida del embalse de Uzquiza) aquel cuyo contenido permanece más constante, con un 23'94% de coeficiente de variación porcentual, y el punto n° 6 (antes de su paso por Pineda de la Sierra) el que dio el coeficiente de variación porcentual más elevado, con un 98'04 %.

En resumen, aunque los niveles detectados para este metal a lo largo del río y del año no superen la concentración máxima permitida para un agua potable, sí son importantes para un río de esta naturaleza. Por este motivo se han de vigilar los vertidos producidos en la cuenca baja del río, sobre todo a partir de Ibeas de Juarros, donde el contenido en plomo es más elevado.

5.1.3.9. Cinc total. (Tabla L, figura 29)

Este elemento se sitúa en tercer lugar tras hierro y manganeso, de los nueve estudiados en las aguas del río Arlanzón, en cuanto a concentraciones se refiere. Su contenido oscila entre 4'25 $\mu\text{g/L}$ en el punto 18 (segundo punto de vertido de la potabilizadora de Arlanzón) en M-92 y 115'07 $\mu\text{g/L}$ en el punto 9 (salida de Pineda de la Sierra) en S-91. Se puede observar como el intervalo de concentración es amplio, pero no tanto como los de hierro y manganeso. Sólo en dos ocasiones, punto 2 (arroyo de Hoyos) y punto 9 (salida de Pineda de la Sierra) ambos en S-91, se superó, por un estrecho margen, el nivel guía (100 $\mu\text{g/L}$) recogido en el R.D. 1138/1990 (BOE, 1990).

El comportamiento de este metal a lo largo del río es diferente al de los otros metales ya comentados. En el nacimiento del río (nº 1) el contenido de cinc es bajo (9'31 $\mu\text{g/L}$), como cabía esperar de la naturaleza del terreno; sin embargo, la concentración media anual hallada en el arroyo de Hoyos (nº 2) es la máxima de todo el tramo estudiado (55'54 $\mu\text{g/L}$). Esta elevada concentración es debida a la presencia de mina "Carmina", que,

como ya se comentó, presenta entre los minerales que constituyen su mena blenda y posiblemente menores proporciones de smithsonita y hemimorfita. El contenido de cinc aumenta de forma considerable en el punto nº 3 ($28'23 \mu\text{g/L}$) tras unirse este arroyo con el río y en el punto 4 (previo a la mina de cobre) desciende ligeramente su contenido ($20'03 \mu\text{g/L}$), ya que este metal tiene poca movilidad geoquímica y tiende a sedimentar (CATALAN y CATALAN, 1987).

En el arroyo Pradillo (nº 5) también se halla el cinc en una proporción elevada ($32'42 \mu\text{g/L}$), ya que ciertos minerales de cinc (smithsonita y hemimorfita) pueden encontrarse junto a la limonita y siderita presentes en el yacimiento de cobre existente en esta zona (HURLBUT y KLEIN, 1988). Tras unirse este arroyo con el río (nº 6 - $16'99 \mu\text{g/L}$) el efecto dilutor al aumentar el caudal del río da lugar a una disminución del cinc. En Pineda de la Sierra, la fuente (nº 7) presenta un valor similar al hallado en el punto anterior ($11'41 \mu\text{g/L}$), debido a la naturaleza del terreno (alternancias del Najerilla) ricas en formaciones ferruginosas y algo inferior es el contenido cuantificado en el canal de desagüe (nº 8 - $8'62 \mu\text{g/L}$). A pesar de la baja cantidad que presentan las aguas residuales, a la salida de esta población (nº 9) se produce el mayor incremento en la carga de cinc en el río Arlanzón ($42'20 \mu\text{g/L}$). A este incremento contribuyen en gran medida el agua de escorrentía superficial de esta población (TAYLOR y DEMAYO, 1979), el tráfico (RODRIGUEZ y MARIÑO, 1979) y la naturaleza del terreno, rica en formaciones ferruginosas.

Los niveles disminuyen en gran medida al llegar a la cola del embalse de Uzquiza (n° 10 - $26'54 \mu\text{g/L}$) debido a su sedimentación; a la salida de este embalse el contenido desciende hasta la mitad (n° 11 - $11'63 \mu\text{g/L}$) por la dilución producida en el mismo, lo cual indica que en su fondo no existen minerales de cinc en forma apreciable. Una concentración levemente superior se halla en el punto siguiente, previo al "tramo ciego" (n° 12 - $12'78 \mu\text{g/L}$), consecuencia, una vez más, del descenso del caudal del río. En los puntos situados en la zona de la villa de Arlanzón (n° s 13-16) se mantienen los niveles y a diferencia de lo que ocurría con el cobre, el "tramo ciego" no produce alteración en el contenido de cinc; lo que tampoco ocasionan las aguas residuales de Arlanzón, ni las de Villasur de Herreros. En cuanto a la zona de vertido de la planta potabilizadora (n° s 17 y 18) se produce una ligera disminución del contenido ($9'45$ y $8'01 \mu\text{g/L}$), siendo de los puntos que presentan niveles de cinc bajos, junto con el canal de desagüe de Pineda de la Sierra (n° 8) y el nacimiento del río (n° 1). Estos hechos indican que los lodos vertidos no contienen cinc en concentraciones importantes. En las tres últimas estaciones de muestreo (n° s 19-21) se produce un leve ascenso en sus niveles ($9'88$, $10'15$ y $11'09 \mu\text{g/L}$ respectivamente), debido al vertido de aguas residuales.

En resumen, se puede comprobar que el cinc aparece en las aguas del río Arlanzón principalmente de forma natural (mina "Carmina"), aunque también puede deberse a causas artificiales (tráfico, aguas residuales, agua de escorrentía superficial de las diferentes poblaciones) (OLIVES y col., 1994).

En el río se diferencian dos zonas en función del contenido de cinc, que coinciden plenamente con las descritas en otro estudio anterior realizado por OLIVES (1993) en estas mismas aguas. La primera zona abarca desde el nacimiento hasta la cola del embalse de Uzquiza (puntos 1-10), en donde se encuentran las concentraciones más elevadas, destacando por su mayor contenido los puntos n° 2 (arroyo de Hoyos), n° 5 (arroyo Pradillo) y n° 9 (salida de Pineda de la Sierra). La segunda zona comprende desde la salida del embalse de Uzquiza hasta Fuentes Blancas (puntos 11-21), en donde se observan las concentraciones más bajas y similares entre todos los puntos, originado por la tendencia a sedimentar de este metal como consecuencia de su pequeña movilidad geoquímica, y de que en esta segunda zona no existen focos importantes que aporten este elemento.

El contenido de cinc varió a lo largo del año en función de las concentraciones medias por muestreo del siguiente modo:

$$\begin{aligned} J-92 \text{ (13'92 } \mu\text{g/L)} &\approx N-91 \text{ (15'08 } \mu\text{g/L)} \approx M-92 \text{ (16'96 } \mu\text{g/L)} \approx \\ J-91 \text{ (17'23 } \mu\text{g/L)} &= MY-92 \text{ (17'26 } \mu\text{g/L)} \approx E-92 \text{ (19'69 } \mu\text{g/L)} \\ &< S-91 \text{ (24'06 } \mu\text{g/L)} \end{aligned}$$

Este comportamiento es semejante al mostrado por el oxígeno disuelto, el cual se mantenía bastante constante a lo largo del año. Se puede comprobar cómo la solubilidad del cinc es mayor en los meses que presentan mayor temperatura del agua, o bien, menores precipitaciones. El contenido máximo se encuentra en S-

91, al igual que sucede en las aguas del río Jarama (TENORIO, 1987) y en las del río Nilo (LASHEEN, 1987).

La concentración de cinc sufre grandes cambios a lo largo del río, sobre todo en la primera zona, por ello los coeficientes de variación porcentual son elevados, alrededor del 81'70%. El muestreo cuyo contenido varió menos fue el realizado en MY-92, con un 35'73% de coeficiente de variación porcentual; mientras que el muestreo cuya concentración de plomo osciló más fue el que tuvo lugar en S-91, con un 124'22%.

En J-91 (tablas IV, L) el contenido de cinc varió entre 5'25 y 93'63 $\mu\text{g/L}$. Destacan el elevado valor hallado en el punto 9, que casi iguala el nivel guía, y el aumento del contenido experimentado al atravesar la villa de Arlanzón; así mismo, también se puede apreciar un ligero incremento de la concentración a la salida del "tramo ciego".

En S-91 (tablas VIII, L), motivado por la mayor temperatura del agua y el bajo número de precipitaciones, se produce un aumento generalizado del contenido de cinc (5'19 - 115'07 $\mu\text{g/L}$) en la mayoría de las estaciones de muestreo al disminuir la solubilidad del mismo. En este muestreo se supera en dos puntos, nº 2 y 9, el nivel guía.

Tras estos dos muestreos de características similares, en N-91 (tablas XII, L), se diferencian dos zonas con comportamiento diferente al del muestreo de S-91. La primera zona abarca desde

el nacimiento hasta la villa de Arlanzón (puntos 1-15), en donde se observa un descenso de la concentración de cinc en la mayoría de los puntos de muestreo ($5'35 - 57'57 \mu\text{g/L}$) al existir un mayor número de precipitaciones, aunque en el punto n° 1, a lo largo de 1991, no varió el contenido de cinc. La segunda zona comprende desde la salida de Arlanzón hasta Fuentes Blancas (puntos 16-21), en donde se produce un aumento de los niveles de cinc ($9'25 - 14'16 \mu\text{g/L}$ en N-91 frente a $6'44 - 10'97 \mu\text{g/L}$ en S-91), como consecuencia del aumento de la concentración de cinc al salir de Arlanzón, debido al agua de escorrentía así como a las aguas residuales.

Los análisis efectuados en 1992 presentaron valores medios inferiores en todos los casos al de S-91, encontrando en J-92 el valor medio más bajo. Al comentar cada muestreo por separado se observa en primer lugar que en E-92 (tablas XVI, L), se produce un aumento generalizado del contenido de cinc en comparación con el de N-91, debido a la disminución del caudal provocado por las heladas. El contenido varió entre $7'59$ y $69'07 \mu\text{g/L}$. Se observa un ascenso del nivel de cinc tras atravesar el "tramo ciego" (n° 13 y 14) debido al pequeño caudal mostrado por el río en este muestreo, que provoca una gran concentración de todo el contenido mineral.

En M-92 (tablas XX, L), por el contrario, la concentración es inferior a la de E-92, sobre todo en la segunda zona del río (puntos 11-21) motivado por el comienzo del deshielo y el aumento

del número de precipitaciones, con unos valores entre 4'25 y 63'44 $\mu\text{g/L}$.

Las condiciones climáticas de **MY-92** (tablas XXIV, L), se asemejan a las halladas en S-91 y provocaron un aumento moderado del contenido de cinc, sobre todo en la segunda zona del río (puntos 11-21). En algunos de los puntos (nºs 2-4 y 6) donde generalmente el aporte de cinc se deja sentir en mayor magnitud, por el contrario, disminuye. La concentración de este elemento varió entre 9'79 y 33'22 $\mu\text{g/L}$, siendo el muestreo donde se mantuvo más estable a lo largo del río. En este muestreo destaca el fuerte incremento del nivel de cinc tras atravesar el "tramo ciego" (nº 13 - 21'38 $\mu\text{g/L}$ y nº 14 - 22'63 $\mu\text{g/L}$) y el ligero incremento producido en la zona de vertido de la potabilizadora (nºs 17 y 18 - 14'16 y 11'88 $\mu\text{g/L}$), siendo estas concentraciones las máximas del año, al igual que ocurre en los tres últimos puntos (19-21).

En **J-92** (tablas XXVIII, L), nuevamente, al disminuir la temperatura del agua y aumentar las precipitaciones se observa un descenso generalizado del contenido de cinc en todos los puntos de muestreo, excepción hecha de aquellos situados en los dos arroyos (nºs 2 y 5) donde aumenta al producirse una mayor disolución a partir del terreno. El nivel de cinc osciló entre 5'53 y 38'81 $\mu\text{g/L}$.

El cinc es el segundo metal más estable a lo largo del año, tras el cobre, con unos coeficientes de variación porcentual

alrededor del 37'83%. Los puntos más estables son el n° 6 (tras la mina de cobre y antes de entrar en Pineda de la Sierra) y el n° 21 (Fuentes Blancas), con 14'36% y 15'54% de coeficientes de variación porcentual respectivamente. Por su parte, los puntos más inestables son el n° 9 (salida de Pineda de la Sierra) y el n° 10 (cola del embalse de Uzquiza), con coeficientes de variación porcentual de 102'73% y 59'27% respectivamente.

El comportamiento del cinc recuerda un tanto al mostrado por el hierro en cuanto a las variaciones estacionales y a las variaciones a lo largo del río. En ambos casos, tanto cinc como hierro, mantienen los niveles bastante constantes a lo largo del año para cada punto de muestreo, sin embargo, estos niveles son muy distintos a lo largo del río, estabilizándose, en el caso del cinc en mayor grado, en la cuenca baja del río Arlanzón.

5.1.4. Metales pesados disueltos. (Tablas V, IX, XIII, XVII, XXI, XXV Y XXIX)

En el apartado 5.1.3. se ha comentado ampliamente el comportamiento de los diferentes metales totales a lo largo del curso del río durante el periodo de estudio y se ha podido comprobar que, en términos generales, se trata de aguas poco contaminadas en las que los incrementos de los metales en las distintas ocasiones se deben a una mayor incidencia de causas naturales.

En este capítulo se tratará de la carga de metales disueltos, en los diferentes puntos y muestreos, haciendo referencia a los motivos responsables de su presencia.

5.1.4.1. Cadmio disuelto. (Tabla LI, figura 14)

El contenido de cadmio disuelto osciló entre 0'07 $\mu\text{g/L}$ en el punto 11 (salida del embalse de Uzquiza) en J-91 y 2'88 $\mu\text{g/L}$ en el punto 13 (salida del "tramo ciego") en E-92, concentraciones muy alejadas de la concentración máxima permitida (5 $\mu\text{g/L}$) (R.D. 1138/1990) (BOE, 1990). En varias ocasiones no se alcanzaron niveles que pudieran ser detectados con la técnica empleada, todas ellas en puntos pertenecientes a la cuenca alta del río. Los puntos que presentan un menor contenido en cadmio disuelto son el nacimiento del río Arlanzón (n° 1) y la fuente de Pineda de la Sierra (n° 7), ambos con una concentración media anual de 0'15 $\mu\text{g/L}$. Por otra parte, los puntos que presentan un mayor contenido son los situados a la salida del "tramo ciego" (n° 13), en Ibeas de Juarros (n° 19), San Medel de Juarros (n° 20) y Fuentes Blancas (n° 21), con una concentración superior a 1'00 $\mu\text{g/L}$, siendo el punto n° 21 el que presenta el contenido máximo, 1'64 $\mu\text{g/L}$.

Si se recuerda que el contenido de cadmio total fue de no detectado a 3'19 $\mu\text{g/L}$, se deduce que el cadmio disuelto representa alrededor del 80%.

El cadmio disuelto se comporta a lo largo del río de manera similar a como lo hacía el cadmio total (capítulo 5.1.3.1.). Se diferencian dos zonas en el río, iguales a las descritas para el cadmio total, que están delimitadas por el "tramo ciego". La primera zona, puntos 1-12, presenta un contenido inferior a 0'50 $\mu\text{g/L}$ y la segunda zona, puntos 13-21, entre 0'63 y 1'64 $\mu\text{g/L}$.

El comportamiento del cadmio disuelto a lo largo del año también es similar al descrito para el cadmio total. Las concentraciones medias por muestreo ponen de manifiesto que en 1991 se encontraron valores inferiores a los de 1992, existiendo una acusada diferencia entre J-91 y E-92, cuyas medias fueron la mínima y máxima:

$$\begin{aligned} \text{J-91 } (0'28 \text{ } \mu\text{g/L}) &\approx \text{S-91 } (0'42 \text{ } \mu\text{g/L}) = \text{N-91 } (0'45 \text{ } \mu\text{g/L}) \approx \\ \text{M-92 } (0'62 \text{ } \mu\text{g/L}) &= \text{J-92 } (0'69 \text{ } \mu\text{g/L}) = \text{MY-92 } (0'73 \text{ } \mu\text{g/L}) \approx \\ \text{E-92 } (0'99 \text{ } \mu\text{g/L}) \end{aligned}$$

Los niveles de cadmio disuelto se mantienen bastante constantes a lo largo del año, no superando la concentración media 1 ppb. Los coeficientes de variación porcentual obtenidos en cada punto de muestreo están en torno al 66%, siendo los puntos 1 (nacimiento del río), 5 (arroyo Pradillo) y 7 (fuente de Pineda de la Sierra) los que experimentaron mayor variación, con unos coeficientes superiores al 100%, mientras que el punto que presentó un contenido más homogéneo fue el n° 19 (Ibeas de Juarros), con tan sólo un 24'35%.

Sin embargo, los coeficientes de variación porcentual obtenidos en cada muestreo son mayores, alrededor del 81'75%, tal como cabía esperar de la diferenciación de las dos zonas en el tramo de río estudiado. El muestreo cuyo contenido se asemeja más en las dos zonas citadas fue el realizado en S-91, con un 47'22% de coeficiente de variación porcentual, y el muestreo cuyo contenido fue más dispar tuvo lugar en J-91, con un 132'93%, motivado porque en la primera zona del río sólo se pudo detectar el cadmio disuelto en una única estación (n° 11- salida del embalse de Uzquiza).

Todos los muestreos se comportaron con respecto al anterior realizado tal y como se describió para el cadmio total, salvo los realizados en N-91 y MY-92. En S-91 y E-92 se observó un aumento generalizado del contenido del cadmio disuelto, casi duplicándose la concentración media con respecto a las determinadas en J-91 y N-91 respectivamente (tabla LI); en M-92 se produjo un descenso en todos los puntos de muestreo y, finalmente, en J-92 se mantuvo el nivel detectado en MY-92.

En N-91 (tabla LI) se pueden diferenciar dos zonas limitadas por el "tramo ciego" mientras que para el cadmio total se produjo un descenso generalizado del contenido en todos los puntos. En la primera zona (puntos 1-12) se observa un leve descenso de los niveles de cadmio disuelto a excepción de la fuente de Pineda de la Sierra (n° 7), que aumenta debido al pequeño caudal que mostraba en el momento de la toma. En la segunda zona (puntos 13-

21) se produce un leve ascenso de la concentración de cadmio disuelto en todas las estaciones muestreadas.

En MY-92 (tabla LI), el comportamiento del cadmio disuelto es similar al mostrado por el cadmio total, pero las zonas no coinciden plenamente. En este caso, la primera zona comprende desde el nacimiento hasta la salida de Pineda de la Sierra (puntos 1-9), en la que se produce un ligero descenso de los niveles de cadmio disuelto, a diferencia del cadmio total en que esta zona comprende los puntos 1 a 13; y la segunda zona abarca los restantes puntos (10-21), en que el contenido de cadmio aumenta.

El cadmio, como ya se citó previamente, presenta una movilidad geoquímica muy pequeña y, por ello, muestra una gran tendencia a sedimentar (CATALAN y CATALAN, 1987). Sin embargo, en estas aguas se encuentra mayoritariamente en estado disuelto (70-90% del cadmio total), salvo en S-91 que presenta únicamente un 40% (OLIVES y col., 1995a). Ello está motivado por varias razones:

- Según TURNER (1987), en ríos con elevado porcentaje de oxígeno disuelto y baja alcalinidad, como sucede en el río Arlanzón, el cadmio tiende a estar en estado libre. Además, al estar estas aguas poco mineralizadas, este elemento muestra poca tendencia a acomplejarse, especialmente con ácidos húmicos y fúlvicos. Por ello, en el muestreo realizado en N-91, cuando el

pH es menor, el cadmio disuelto representa la fracción mayoritaria del cadmio total.

- Según ROVIRA (1991), en ríos cuyas aguas presentan concentraciones muy pequeñas de metales con baja movilidad geoquímica, el equilibrio de reparto agua/sedimentos está muy desplazado hacia el estado disuelto. Por este motivo el cadmio existente en las aguas del río Arlanzón se halla mayoritariamente en solución.

- Además, el pH de estas aguas durante casi todo el muestreo, excepto en N-91, ha sido neutro o ligeramente alcalino. En este intervalo de pH el cadmio suele hallarse disuelto, bajo las formas CdOH^+ , $\text{Cd}_2\text{OH}^{3+}$ y HCdO_2^- , mientras que a valores de pH ácidos se encuentra como catión libre, Cd^{2+} (BURRIEL y col., 1989). En E-92, las aguas presentan los valores de pH más alcalinos (8'13) y las concentraciones de cadmio total y disuelto más elevadas del año. Según BURRIEL y col. (1989) a ese pH el cadmio precipita como $\text{Cd}(\text{OH})_2$, sin embargo, el porcentaje de cadmio en estado disuelto es de los más elevados de todo el muestreo. Según el análisis de correlaciones (que se comentará en profundidad en el capítulo 5.3. abordando las distintas correlaciones encontradas entre los diferentes parámetros estudiados y recogidas en las tablas LXVIII a LXXV), en este muestreo existe correlación positiva entre pH y cadmio disuelto, como ocurría en la mayoría de los restantes muestreos (excepto J-91, que es negativa), y correlación negativa entre CO_2 libre y cadmio disuelto. De ello se deduce que es este parámetro el que

controla en mayor grado el estado del cadmio durante este muestreo.

Así pues, los parámetros que influyen de manera más decisiva en el estado del cadmio en las aguas del río Arlanzón son el pH, el oxígeno disuelto, la salinidad y el anhídrido carbónico libre.

5.1.4.2. Cobalto disuelto. (Tabla LII, figura 16)

El cobalto disuelto oscila entre 0'50 $\mu\text{g/L}$ en los puntos n° 7 (fuente de Pineda de la Sierra) en S-91 y n° 5 (arroyo Pradillo) en N-91 y 7'50 $\mu\text{g/L}$ en los puntos n° 13 (salida del "tramo ciego") y n° 21 (Fuente Blancas) ambos en M-92. En los muestreos llevados a cabo en 1992, en toda la cuenca alta del río (puntos 1-12) no se alcanzan niveles apreciables de este parámetro por la técnica empleada en este estudio; también durante este mismo periodo en la zona de la villa de Arlanzón existen puntos en que el cobalto disuelto no se llega a detectar. El cobalto disuelto representa el 66% del cobalto total en estas aguas.

Así mismo, se diferencian dos zonas en el río delimitadas por la existencia del "tramo ciego" que coinciden con las descritas para conductividad, residuo seco, sólidos disueltos totales, cadmio, cobalto, cromo, níquel y plomo totales y cadmio disuelto. La primera zona (puntos 1-12) presenta un contenido inferior a 0'50 $\mu\text{g/L}$ y la segunda zona (puntos 13-21) entre 1'15 y 4'69 $\mu\text{g/L}$, destacando los puntos 13 (salida del "tramo ciego")

y 19-21 (Ibeas de Juarros hasta Fuentes Blancas) por su mayor contenido, $> 3 \mu\text{g/L}$.

A lo largo del río el cobalto disuelto se comporta de forma semejante al descrito en el capítulo 5.1.3.2. para el cobalto total. No sucede así con el comportamiento a lo largo del año, donde las concentraciones medias por muestreo son bastante similares, oscilando de esta manera:

$$\begin{aligned} \text{J-92 } (0'59 \mu\text{g/L}) &\approx \text{MY-92 } (0'93 \mu\text{g/L}) \approx \text{S-91 } (1'23 \mu\text{g/L}) \approx \\ \text{E-92 } (1'37 \mu\text{g/L}) &= \text{M-92 } (1'44 \mu\text{g/L}) \approx \text{J-91 } (1'61 \mu\text{g/L}) = \\ \text{N-91 } (1'67 \mu\text{g/L}) \end{aligned}$$

Como se puede observar, a excepción de S-91, los valores medios más bajos se encontraron en el año 1992, fenómeno contrario al acontecido para el cadmio total.

Las variaciones que sufre la concentración de cobalto disuelto a lo largo del río son mayores que las encontradas para el cadmio disuelto, con unos coeficientes de variación porcentual en torno al 123'62%, superando el 100% todos los muestreos realizados en 1992. El muestreo que presentó un contenido más homogéneo en su conjunto y entre las dos zonas fue el llevado a cabo en S-91, con tan sólo un 55'92% de coeficiente de variación porcentual, como sucedía con el cadmio disuelto y otros parámetros (conductividad, residuo seco, sólidos disueltos totales, oxidabilidad al KMnO_4 , cadmio, cobalto y cromo totales).

Cuando se lleva a cabo la comparación del comportamiento del cobalto disuelto en cada muestreo con respecto a cada uno de los muestreos anteriores se puede confirmar que es similar al descrito para el cobalto total, con excepción de dos muestreos, MY-92 y J-92.

En MY-92 (tablas XXV, LII) en la segunda zona del río (puntos 13-21) se observan, a su vez, dos zonas; una de ellas determinada por los puntos (13 y 19-21), con una mayor concentración de cobalto, que disminuye su contenido en gran medida, si se compara con M-92, y la otra que comprende los situados en la zona de Arlanzón (14-17) cuya concentración aumenta ligeramente, pasando de no detectado a concentraciones entre 1 y 2 $\mu\text{g/L}$.

La división en dos zonas se recupera en J-92 (tablas XXIX, LII), donde en la segunda zona del río se produce un descenso del contenido de cobalto disuelto en todos los puntos de muestreo, como sucede con los sólidos disueltos totales, al aumentar el número de precipitaciones.

Las variaciones estacionales sufridas en cada punto de muestreo son también elevadas, con unos coeficientes de variación porcentual alrededor de 100'83%; todos los puntos pertenecientes a la cuenca alta superan este valor. Las estaciones de muestreo que presentan un contenido más constante a lo largo del año son las situadas en Ibeas de Juarros (n° 19) y San Medel de Juarros (n° 20), con 34'10% y 34'09% de coeficientes de variación

porcentual respectivamente, seguidas por Fuentes Blancas (n° 21), con 40'39%.

El cobalto, también presenta una gran tendencia a encontrarse en sedimentos, debido a su pequeña movilidad geoquímica (CATALAN y CATALAN, 1987). Pero, a pesar de este hecho, en este río se encuentra en mayor proporción en estado disuelto, alrededor del 66% del cobalto total, originado por la baja concentración de este elemento en las aguas, que hace romper el equilibrio de reparto agua/sedimentos hacia la disolución del mismo (ROVIRA, 1991).

El pH de las aguas influye también en gran medida en su estado disuelto o precipitado o en suspensión, ya que a $\text{pH} > 7.5$ el cobalto suele precipitar, bien como $\text{Co}(\text{OH})_2$, bien como $\text{Co}(\text{OH})_3$, a pH ya muy alcalinos (BURRIEL y col., 1989). Como ya se describió en el capítulo 5.1.1.2., las aguas del río Arlanzón a medida que transcurre el año van acidificándose, siendo claramente alcalinas en E-92 (8'13) y ácidas en N-91 (6'75). Por este motivo, el porcentaje de cobalto en estado disuelto es mayor en los muestreos realizados en verano y otoño (alrededor del 90% del total) que en invierno y primavera, en los que el cobalto se encuentra mitad en solución y mitad en suspensión o precipitado.

Del análisis de las matrices de correlación (tablas LXVIII - LXXV, capítulo 5.3.) se deduce que la salinidad, anhídrido carbónico libre y oxígeno disuelto son otros parámetros

importantes de los que depende el cobalto para mantenerse en solución o precipitado.

5.1.4.3. Cromo disuelto. (Tabla LIII, figura 18)

De todos los metales disueltos estudiados, éste es el que presenta el contenido más bajo. Su presencia es casi inexistente, ya que en la mayoría de los muestreos no se llega a detectar y sólo en E-92 y M-92 se observa de manera casi continua. En J-92 no se detecta en ningún punto, en S-91 y MY-92 sólo en los tres últimos (19-21) y en J-91 y N-91 en la cuenca baja (puntos 13-21). Este hecho corrobora lo expuesto por BABICH y STOTZKY (1983), CATALAN y CATALAN (1987) y LASHEEN (1987) de que el cromo se halla mayoritariamente en sedimentos, debido a su muy baja movilidad geoquímica.

El intervalo de concentración en que se encuentra el cromo disuelto es muy pequeño: 0'13 $\mu\text{g/L}$ en el punto 3 (tras la unión del arroyo de Hoyos con el río Arlanzón) en M-92 y 3'50 $\mu\text{g/L}$ en el punto 21 (Fuentes Blancas) en J-91.

De acuerdo con los contenidos medios hallados para cada estación de muestreo, se diferencian dos zonas que coinciden con las descritas para conductividad, residuo seco, sólidos disueltos totales, cadmio, cobalto, cromo, níquel y plomo totales y cadmio y cobalto disueltos. Estas zonas son: la primera zona abarca desde el nacimiento hasta el "tramo ciego" (puntos 1-12), en donde el contenido de cromo disuelto es casi inexistente ($< 0'15$

$\mu\text{g/L}$), y la segunda zona comprende desde la salida del "tramo ciego" hasta Fuentes Blancas (puntos 13-21), en donde el contenido es mayor, entre 0'20 y 1'57 $\mu\text{g/L}$, destacando los tres últimos puntos (19-21) por su mayor contenido (superior a 1 $\mu\text{g/L}$).

La evolución del contenido de cromo disuelto a lo largo del río y a lo largo del año son similares a las descritas para el cromo total (capítulo 5.1.3.3.). Las concentraciones medias por muestreo oscilan a lo largo del año de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \text{J-92 (ND)} < \text{S-91 (0'16 } \mu\text{g/L)} = \text{MY-92 (0'18 } \mu\text{g/L)} \approx \text{N-91} \\ \text{(0'42 } \mu\text{g/L)} = \text{M-92 (0'49 } \mu\text{g/L)} = \text{E-92 (0'56 } \mu\text{g/L)} \approx \text{J-91} \\ \text{(0'78 } \mu\text{g/L)} \end{aligned}$$

Se debe resaltar que los valores medios reseñados corresponden a la media de todos los valores obtenidos, considerando también aquellos puntos en que no se detectó.

Este parámetro es el que presenta mayores coeficientes de variación porcentual de todos los parámetros estudiados. Los coeficientes obtenidos para cada muestreo se hallan en torno al 133'58%. Los muestreos cuyo contenido varió menos, exceptuando J-92 en que en todo el tramo estudiado no se llegó a detectar, fueron los realizados en E-92 y M-92, con 95'10% y 93'02% de coeficiente de variación porcentual respectivamente, por la razón expuesta al comienzo del capítulo; es decir, son los dos únicos

muestreos donde el cromo disuelto se constató de manera continua a lo largo del río.

Los coeficientes de variación porcentual referentes a las variaciones estacionales son incluso superiores a los anteriores (alrededor de 152'30%). Todos los puntos presentan coeficientes por encima del 100%, excepto los tres últimos, Ibeas de Juarros (n° 19), San Medel de Juarros (n° 20) y Fuentes Blancas (n° 21), cuyos coeficientes de variación porcentual son respectivamente 51'12%, 64'67% y 65'53%, siendo los puntos donde el cromo disuelto se mantiene más "constante".

El cromo se encuentra en las aguas del río Arlanzón prácticamente en suspensión o precipitado y tan sólo un 40% se halla en estado disuelto. El cromo es muy poco soluble en el intervalo de pH de las aguas naturales, puesto que a $\text{pH} > 5$ ya precipita como $\text{Cr}(\text{OH})_3$, o bien se acompleja permaneciendo en suspensión (BURRIEL y col., 1989; FARRAH y PICKERING, 1977; TAYLOR y col., 1979). La fracción disuelta de cromo puede estar representada por especies iónicas de Cr(VI), CrO_4^{2-} y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ya que, según TAYLOR y col. (1979), en aguas con muy baja materia orgánica y elevado oxígeno disuelto, como ocurre en el río Arlanzón, estas especies permanecen en disolución por largos periodos de tiempo.

En E-92 se observa el mínimo contenido de materia orgánica (2'27 mg O_2/L , tabla XXXVIII), el segundo contenido más alto de oxígeno disuelto (101'42% O_2 sat, tabla XXXVI) y la fracción de

cromo disuelto más elevada de todo el muestreo (71%) y en M-92 el porcentaje de cromo disuelto sigue siendo elevado (62%), lo que corrobora lo expuesto por TAYLOR y col. (1979).

En resumen, los factores de los que más depende el cromo para disolverse o bien precipitar o acomplejarse son, en primer lugar, el pH, el oxígeno disuelto y la materia orgánica y, en segundo lugar, la salinidad y el anhídrido carbónico libre.

5.1.4.4. Cobre disuelto. (Tabla LIV, figura 20)

El cobre disuelto mantuvo muy constante su concentración a lo largo del año, oscilando entre 0'02 $\mu\text{g/L}$ en la fuente de Pineda de la Sierra (n° 7) en J-91 y 2'88 $\mu\text{g/L}$ en San Medel de Juarros (n° 20) en MY-92. El intervalo de concentración del cobre disuelto está muy alejado del nivel guía (100 $\mu\text{g/L}$) (R.D. 1138/1990) (BOE, 1990) y próximo al del cobre total, representado, en términos generales, un 61% del mismo.

Su comportamiento a lo largo del río, teniendo en cuenta las concentraciones medias anuales para cada punto de muestreo, es diferente del descrito para el cobre total (capítulo 5.1.3.4.). Como éste, el contenido de cobre disuelto es muy homogéneo, oscilando entre 0'90 $\mu\text{g/L}$ en el punto 3 (tras la unión del arroyo de Hoyos con el río Arlanzón) y 1'88 $\mu\text{g/L}$ en el punto 21 (Fuentes Blancas); sin embargo, en este caso existe una leve tendencia a ir aumentando su contenido a medida que el río avanza en su

curso, como sucedía con la conductividad, residuo seco y sólidos disueltos totales.

Al igual que ocurría con el cobre total, no se diferencian zonas en el río. Por ello, los coeficientes de variación porcentual obtenidos en cada muestreo son bajos, en torno a 36'67%. El muestreo cuya concentración resultó más constante fue el realizado en M-92, con tan sólo un 19'23% de coeficiente de variación porcentual, mientras que el muestreo que presentó más variación fue el que se llevó a cabo en J-91, con un 78'42%.

En cuanto a su comportamiento a lo largo del año, también difiere del mostrado por el cobre total y se observa como las concentraciones medias por muestreo aumentan a medida que transcurre el año, pero ese aumento es mínimo, y prácticamente los niveles encontrados son muy similares dentro del mismo año.

$$\begin{aligned} J-91 \ (0'65 \ \mu\text{g/L}) &\approx S-91 \ (0'93 \ \mu\text{g/L}) = N-91 \ (1'05 \ \mu\text{g/L}) < \\ J-92 \ (1'42 \ \mu\text{g/L}) &< E-92 \ (1'75 \ \mu\text{g/L}) = M-92 \ (1'76 \ \mu\text{g/L}) \approx \\ MY-92 \ (1'94 \ \mu\text{g/L}) \end{aligned}$$

Los coeficientes de variación porcentual hallados para cada punto de muestreo también son bajos, aunque ligeramente superiores a los obtenidos para el cobre total, estando en torno al 44'75%.

El cobre es el metal, que tanto en su estado total como disuelto, permanece más constante a lo largo del río como del

año. Los puntos cuyo contenido varió más a lo largo del año son el n° 1 (nacimiento del río Arlanzón), con un 68'56% de coeficiente de variación porcentual, y el n° 3 (tras la unión del arroyo de Hoyos con el río), con un 68'01%. Los puntos que presentaron menor variación estacional son los n° 11 (salida del embalse de Uzquiza) y 14 (manantial de Arlanzón), con unos coeficientes de variación porcentual del 24'57% y 28'94% respectivamente.

En J-91 (tablas V, LIV) se obtienen los niveles más bajos de todo el año, a diferencia del cobre total, oscilando entre 0'02 y 1'80 $\mu\text{g/L}$. En S-91 (tablas IX, LIV) se produce un ascenso generalizado en todas las estaciones, salvo en las dos últimas, debido al incremento de la temperatura, que aumenta la solubilidad del cobre, y su contenido oscila entre 0'25 y 2'10 $\mu\text{g/L}$.

En N-91 (tablas XIII, LIV), se diferencian tres tramos en el río. En la primera zona, formada por los puntos 1-5 (nacimiento del río hasta arroyo Pradillo), se produce un leve aumento del contenido de cobre disuelto respecto al muestreo anterior, pasando de 0'40 - 1'13 $\mu\text{g/L}$ en S-91 a 0'53 - 1'19 $\mu\text{g/L}$ en N-91, motivado por el mayor número de precipitaciones que provoca una mayor disolución del cobre de los yacimientos existentes en esta zona. En la segunda zona, comprendida entre los puntos 6 y 12 (desde antes de entrar en Pineda de la Sierra hasta el "tramo ciego"), disminuye ligeramente el contenido exceptuando en el punto 7 (fuente de Pineda de la Sierra), donde aumenta por el

citado bajo caudal en el momento de la toma, pasando de 0'42 - 2'10 $\mu\text{g/L}$ en S-91 a 0'56 - 1'00 $\mu\text{g/L}$ en N-91, como consecuencia del aumento del número de precipitaciones. En la tercera zona, puntos 13-21 (salida del "tramo ciego" hasta Fuentes Blancas), se encuentra de nuevo una mayor cantidad de cobre disuelto pasando de 0'63 - 1'12 $\mu\text{g/L}$ en S-91 a 1'22 - 1'49 $\mu\text{g/L}$ en N-91; Este aumento está provocado porque el caudal en esta zona es menor, debido al mayor control de salida de los dos embalses.

En el año 1992 los valores medios de cobre disuelto son superiores a los encontrados en 1991 y, en general, superiores a 1'50 $\mu\text{g/L}$, cuando en 1991 N-91 dio la media más alta que fue de 1'05 $\mu\text{g/L}$.

En E-92 (tablas XVII, LIV) se observa un ascenso del contenido de cobre en todos los puntos (1'25 - 2'75 $\mu\text{g/L}$), como consecuencia de la disminución del caudal provocado por las heladas. También en este parámetro se deja sentir la gran concentración de la carga mineral sufrida en el punto 13 (salida del "tramo ciego").

En M-92 (tablas XXI, LIV), el contenido medio es similar al hallado en E-92, pero se diferencian dos zonas con distinto comportamiento con respecto al muestreo anterior. La primera zona consta de los puntos 1-5 (nacimiento del río hasta el arroyo Pradillo), en donde el cobre disuelto aumenta ligeramente (pasando de 1'25 - 1'38 $\mu\text{g/L}$ en E-92 a 1'44 - 2'07 $\mu\text{g/L}$ en M-92), motivado por la misma razón que en la primera zona del muestreo

realizado en N-91 (mayor número de precipitaciones) y, además, por el comienzo del deshielo. Sin embargo, en la segunda zona, puntos 6-21 (antes de Pineda de la Sierra hasta Fuentes Blancas), se produce un leve descenso, motivado por el incremento del caudal originado por las razones anteriormente expuestas. El contenido en esta zona es de 1'19 - 2'26 $\mu\text{g/L}$ frente a 1'38 - 2'75 $\mu\text{g/L}$ en E-92. También el comportamiento del punto 13 para el cobre disuelto coincide con el comentado para otros parámetros, como conductividad, residuo seco o sólidos disueltos totales.

En MY-92 (tablas XXV, LIV), se produce un nuevo ascenso del contenido de cobre disuelto en todas las estaciones de muestreo (valores entre 1'00 y 2'88 $\mu\text{g/L}$), originado por el aumento de la temperatura, que incrementa la solubilidad de este elemento. Una vez más el comportamiento de este parámetro en el punto 13 se asemeja al comentado anteriormente.

En J-92 (tablas XXIX, LIV), por el contrario, disminuye el contenido en la inmensa mayoría de los puntos (0'38 - 2'32 $\mu\text{g/L}$), excepto en los puntos 16 y 17 (salida de Arlanzón y primer punto de vertido de la potabilizadora) así como en el punto el 5 (arroyo Pradillo). Ambos comportamientos están originados por la misma razón, el mayor número de precipitaciones, que en el primer caso aumenta el caudal del río diluyendo el contenido, mientras que en el segundo caso produce una mayor disolución del terreno (yacimientos de cobre o lodos).

El cobre en las aguas del río Arlanzón se encuentra alrededor del 61% en forma disuelta, a pesar de que el intervalo de pH de las aguas naturales no favorezca este estado, pues a $\text{pH} \geq 7$ precipita como $\text{Cu}(\text{OH})_2$, o bien, se adsorbe a partículas en suspensión o se acompleja (BURRIEL y col., 1989; FARRAH y PICKERING, 1977; TAYLOR y col., 1979)

Este porcentaje de forma disuelta tan elevado está favorecido por el bajo contenido de cobre total que hace revertir el equilibrio de reparto agua/sedimentos hacia la forma disuelta (ROVIRA, 1991) y porque estas aguas están muy saturadas en oxígeno disuelto (DELAUNE y SMITH, 1985; CATALAN y CATALAN, 1987). También ayudan a que se encuentre en solución los complejos que forma con los ácidos húmicos u otro tipo de materia orgánica, pues existe correlación significativa entre cobre disuelto y oxidabilidad al KMnO_4 (tablas LXVIII - LXXV) (BROBERG y MACMASTERS, 1988; BURRIEL y col., 1989; CAMPBELL y TESSIER, 1989; HALL y MERLINI, 1979; STUMM y MORGAN, 1981).

En la cuenca alta del río predomina el cobre en estado no disuelto, ya que los sulfuros son insolubles y en esta zona los aportes de cobre se deben principalmente a la mina "Carmina", mientras en la cuenca baja del río predomina la forma disuelta, ya que los carbonatos son solubles, los cuales predominan por ser esta zona rica en calizas.

Así, los parámetros de los que depende en mayor grado la existencia del cobre disuelto son el pH, el oxígeno disuelto, la materia orgánica y la salinidad.

5.1.4.5. Hierro disuelto. (Tabla LV, figuras 22a y 22b)

Es importante determinar este metal en estado disuelto, porque es uno de los parámetros a tener en cuenta para elegir el tratamiento potabilizador a efectuar sobre las aguas naturales destinadas al abastecimiento público.

El hierro disuelto para los nueve elementos estudiados es el que aparece en mayor concentración, como sucedía con el hierro total, oscilando su contenido entre 11'88 $\mu\text{g/L}$ en el punto 2 (arroyo de Hoyos) en E-92 y 702'50 $\mu\text{g/L}$ en el punto 10 (cola del embalse de Uzquiza) en N-91, única ocasión en que se supera la concentración máxima permitida (200 $\mu\text{g/L}$) (R.D. 1138/1990) (BOE, 1990). Sin embargo, sí es más frecuente sobrepasar el nivel guía (50 $\mu\text{g/L}$); este nivel se supera en 36 ocasiones, 13 de ellas en el muestreo realizado en S-91.

El comportamiento del hierro disuelto a lo largo del río se asemeja al descrito para el hierro total (capítulo 5.1.3.5.), diferenciándose las tres mismas zonas. La primera zona comprende el arroyo de Hoyos, arroyo Pradillo, la fuente y canal de desagüe de Pineda de la Sierra y los puntos pertenecientes al río Arlanzón situados entre el nacimiento y la mina de cobre (puntos 1-5 y 7-8), en donde el contenido de hierro disuelto es el más

bajo, oscilando entre 18'07 $\mu\text{g/L}$ en el arroyo de Hoyos y 42'13 $\mu\text{g/L}$ en la fuente de Pineda de la Sierra. La segunda zona comprende desde la entrada en Pineda de la Sierra hasta el "tramo ciego" (puntos 6-12, salvo 7 y 8). En esta zona todos los puntos superan el nivel guía excepto el n° 11 (salida del embalse de Uzquiza) que está muy próximo. El contenido de hierro disuelto oscila en esta zona entre 48'98 $\mu\text{g/L}$ (n° 11) y 177'14 $\mu\text{g/L}$ (n° 10); este último punto es el que presenta el máximo contenido de todo el tramo estudiado del río. La tercera zona abarca desde la salida del "tramo ciego" hasta Fuentes Blancas (n° 13-21). En ella, el contenido se mantiene muy homogéneo no superando el nivel guía, salvo mínimamente en el manantial de Arlanzón (n° 14). El contenido varía entre 33'89 $\mu\text{g/L}$ en Ibeas de Juarros (n° 19) y 51'01 $\mu\text{g/L}$ en el citado manantial.

Los coeficientes de variación porcentual obtenidos para cada muestreo se hallan en torno al 52% salvo el obtenido en N-91, que es de 202'17%. Este alto valor se debe al elevado contenido observado en la segunda zona del río.

Las concentraciones medias por muestreo revelan que el contenido de hierro disuelto se mantiene bastante constante a lo largo del año a excepción de dos muestreos, que a su vez presentan contenidos similares y superiores al nivel guía, S-91 y N-91. Este comportamiento ya se describía para el hierro total. Los valores medios se ordenan de la siguiente forma:

J-91 (31'68 $\mu\text{g/L}$) = J-92 (32'22 $\mu\text{g/L}$) \approx E-92 (34'71 $\mu\text{g/L}$)
 \approx M-92 (36'22 $\mu\text{g/L}$) \approx MY-92 (43'93 $\mu\text{g/L}$) < N-91 (70'50 $\mu\text{g/L}$)
 \approx S-91 (73'56 $\mu\text{g/L}$)

Los coeficientes de variación porcentual obtenidos para cada estación de muestreo son parejos a los obtenidos para las variaciones a lo largo del río, alrededor del 50%. Los puntos que sufrieron mayor variación en su contenido son los situados en la cola y la salida del embalse de Uzquiza (n^{os} 10 y 11), con coeficientes superiores al 100%. El punto cuyo contenido se mantiene más constante es el arroyo de Hoyos (n^o 2), con tan sólo 21'96%.

La evolución de este parámetro a lo largo del año es diferente de la descrita para el hierro total.

En J-91 (tablas V, LV) se superó el nivel guía en tres puntos, salida de Pineda de la Sierra (n^o 9), San Medel de Juarros (n^o 20) y Fuentes Blancas (n^o 21). El contenido osciló entre 13'88 $\mu\text{g/L}$ (n^o 1) y 69'21 $\mu\text{g/L}$ (n^o 20). Las concentraciones más elevadas se encuentran en los tres últimos puntos (19-21), debido a que en este muestreo el pH disminuye a medida que el río avanza en su curso, siendo en dichos puntos más favorable a la solubilización del hierro (BURRIEL y col., 1989; DEGREMONT, 1979).

En S-91 (tablas IX, LV) se produce un gran incremento en la concentración de hierro disuelto en la mayoría de los puntos de

muestreo (22'13 $\mu\text{g/L}$ - 165'63 $\mu\text{g/L}$), provocado por la subida de la temperatura y del oxígeno disuelto y la disminución del pH y del número de precipitaciones. En los dos últimos puntos (20-21), el nivel de hierro disuelto disminuye, porque el pH se hace más alcalino y se favorece la aparición de la forma insoluble. Se sobrepasa el nivel guía en todos los puntos de muestreo pertenecientes a las segunda y tercera zonas del río (puntos 6-21, excepto 7 y 8).

Como se ha citado más arriba, en este muestreo y en el siguiente (N-91) los valores medios superaron el nivel guía y fueron los más elevados, sobrepasando los 70'00 $\mu\text{g/L}$. Sin embargo, en N-91 (tablas XIII, LV), se produce un gran descenso del contenido de hierro disuelto excepto en tres puntos. En dos de ellos (nº 7 - fuente de Pineda de la Sierra y nº 10 - cola del embalse de Uzquiza) el incremento que se produce es muy grande, originado por el pequeño caudal, que provoca una gran concentración de la carga mineral. El descenso se produce por la disminución de la temperatura y del oxígeno disuelto y el aumento de las precipitaciones, a pesar de que la acidificación de las aguas favorezca la solubilidad del hierro. El contenido oscila entre 15'88 $\mu\text{g/L}$ (nº 1) y 702'50 $\mu\text{g/L}$ (nº 10). Se sobrepasa la concentración máxima permitida en el punto 10 y el nivel guía en todos los puntos pertenecientes a la segunda zona del río más la fuente de Pineda de la Sierra (puntos 6-12 salvo el nº 8).

Al iniciarse el año 1992, en E-92 (tablas XVII, LV), se diferencian dos zonas con distinto comportamiento con respecto al

muestreo anterior. La primera zona abarca hasta el "tramo ciego" (puntos 1-12), en donde se observa un descenso generalizado del contenido de hierro disuelto (11'88 - 81'88 $\mu\text{g/L}$ en E-92 frente a 15'88 - 702'50 $\mu\text{g/L}$ en N-91), originado por el pH tan alcalino y la baja temperatura del agua existentes durante este muestreo. La segunda zona está constituida por el resto de las estaciones (n^{os} 13-21), en donde existe un aumento de los niveles de hierro disuelto en la mayoría de los puntos (26'25 - 63'13 $\mu\text{g/L}$ en E-92 frente a 19'13 - 47'32 $\mu\text{g/L}$ en N-91), debido a que esta zona está sobresaturada de oxígeno disuelto y favorece la solubilización del hierro. Destaca el alto contenido encontrado en el manantial de Arlanzón (n^o 14) que es superior al hallado en los puntos n^{os} 12 y 13 (anterior y posterior al "tramo ciego").

En este muestreo sólo cinco puntos sobrepasaron el nivel guía, los puntos n^o 9 (salida de Pineda de la Sierra), n^o 10 (cola del embalse de Uzquiza), n^o 14 (manantial de Arlanzón), n^o 15 ("cauce de regadío") y n^o 16 (salida de Arlanzón).

En M-92 (tablas XXI, LV), se observa un ligero ascenso del nivel de hierro disuelto en prácticamente todos los puntos de muestreo (15'63 - 115'63 $\mu\text{g/L}$), lo que está ocasionado por la elevación de la temperatura del agua y la disminución del pH. En sólo tres ocasiones, puntos 9-10 y 14, se supera el nivel guía. Destacan el punto 13 (salida del "tramo ciego") y nuevamente el punto 14 (manantial de Arlanzón) por presentar un contenido superior al hallado en el punto 12 (previo al "tramo ciego"), lo que significa que el intercambio iónico producido en el tramo

subterráneo queda enmascarado por el efecto de concentración de la carga mineral al descender el caudal del río en estos puntos. Este hecho también se observó para el hierro total.

Nuevamente se observa un aumento generalizado del contenido de hierro disuelto ($22'01 - 136'25 \mu\text{g/L}$) en **MY-92** (tablas XXV, LV), al ser más favorables a la solubilización de este metal la temperatura del agua y el pH. También en este muestreo se observa el fenómeno anteriormente expuesto en E-92 y M-92 para los puntos 13 y 14 con respecto al 12 (efecto del "tramo ciego"). En este mes se sobrepasó el nivel guía en los puntos n° 9, 10, 13, 14, 15 y 17.

En el último mes de análisis, **J-92** (tablas XXIX, LV), se produce un descenso de los niveles ($17'32 - 61'75 \mu\text{g/L}$) motivado por el aumento del pH y del número de precipitaciones y la disminución de la temperatura del agua. Tan sólo en el punto 10 se superó el nivel guía.

El hierro se encuentra en las aguas del río Arlanzón más o menos al 50% en estado disuelto y en suspensión o precipitado. En los muestreos cuyo pH medio fue inferior a 7'5 (N-91, S-91 y MY-92) la fracción disuelta superó a la no disuelta, ya que a valores de pH superiores a éste, el hierro precipita como hidróxido. El hierro disuelto puede hallarse en forma iónica, o bien, acompañado con sustancias inorgánicas u orgánicas (ácidos húmicos y fúlvicos) (BURRIEL y col., 1989; DEGREMONT, 1979). Lo más probable sean los complejos con materia orgánica, pues existe

correlación entre este parámetro y la oxidabilidad al KMnO_4 (tablas LXVIII - LXXV) (BROBERG y MACMASTERS, 1988; CAMPBELL y TESSIER, 1989; HALL y MERLINI, 1979; STUMM y MORGAN, 1981).

En resumen, el estado del hierro depende principalmente del pH y materia orgánica y, en segundo lugar, del dióxido de carbono libre, oxígeno disuelto y salinidad, como se desprende del análisis de correlaciones (tablas LXVIII - LXXV).

5.1.4.6. Manganeso disuelto. (Tabla LVI, figura 24)

Al igual que sucedía con el manganeso total, el manganeso disuelto ocupa el segundo lugar, en abundancia, de los nueve elementos estudiados. Su contenido oscila entre 0'82 $\mu\text{g/L}$ en la fuente de Pineda de la Sierra (n° 7) en J-92 y 270'00 $\mu\text{g/L}$ en la cola del embalse de Uzquiza (n° 10) en N-91. Este elemento sigue siendo también el más conflictivo en estado disuelto, a causa de las elevadas concentraciones obtenidas en la zona del embalse de Uzquiza, sobrepasando con frecuencia y por un amplio margen la concentración máxima permitida (50 $\mu\text{g/L}$) (R.D. 1138/1990) (BOE, 1990). Es importante conocer el contenido de manganeso disuelto para verificar si el tratamiento potabilizador a efectuar sobre estas aguas es eficaz o no.

Los puntos que presentan mayor contenido son los situados en la cola y a la salida del embalse de Uzquiza (n° 10 y 11), superando la concentración máxima permitida las medias anuales de ambos puntos, con 82'03 y 84'66 $\mu\text{g/L}$ respectivamente. El

contenido más bajo se halla en el arroyo de Hoyos (n° 2), con una concentración media anual de 2'11 $\mu\text{g/L}$, y la fuente de Pineda de la Sierra (n° 7); en este último punto, aunque su valor medio supere el nivel guía (24'38 $\mu\text{g/L}$), se podría considerar que ha dado el nivel menor de todo el tramo de río estudiado, con 1'72 $\mu\text{g/L}$, si no se tuviera en cuenta la concentración hallada en N-91, que fue anormalmente alta debido a la falta de caudal.

La evolución de este metal a lo largo del río es similar a la descrita para el manganeso total (capítulo 5.1.3.6.), diferenciándose las tres mismas zonas. La primera abarca desde el nacimiento hasta la salida de Pineda de la Sierra (n° 1-9), donde el contenido de manganeso disuelto es muy bajo (2'11 - 8'57 $\mu\text{g/L}$) excepción hecha del punto 7, ya mencionado. La segunda zona abarca desde la cola del embalse de Uzquiza hasta el "tramo ciego" (puntos 10-12), donde se hallan las máximas concentraciones de manganeso disuelto (31'01 - 84'66 $\mu\text{g/L}$), superando la máxima permitida los puntos 10 y 11, y el nivel guía el punto 12. La tercera zona comprende desde la salida del "tramo ciego" hasta Fuentes Blancas (puntos 13-21), donde el contenido no supera el nivel guía, pero es ligeramente superior al encontrado en la primera zona (2'29 - 12'56 $\mu\text{g/L}$). Destaca en esta última parte el mayor contenido de manganeso disuelto en el área de vertido de la potabilizadora (n° 17).

Las variaciones que sufre la concentración de manganeso disuelto en cada muestreo son muy elevadas, con unos coeficientes de variación porcentual que superan incluso el 200% en los

muestreos realizados en S-91, N-91 y MY-92. El único muestreo cuyo coeficiente de variación porcentual no sobrepasó el 100% fue el llevado a cabo en J-91, con un 79'24%.

Las concentraciones medias por muestreo son muy semejantes entre sí, salvo las de S-91 y N-91, que superan el nivel guía igual que ocurre con el hierro disuelto. Su evolución a lo largo del año fue:

$$\begin{aligned} J-91 \ (6'86 \ \mu\text{g/L}) &\approx M-92 \ (7'72 \ \mu\text{g/L}) \approx J-92 \ (9'42 \ \mu\text{g/L}) \approx \\ MY-92 \ (11'59 \ \mu\text{g/L}) &= E-92 \ (11'62 \ \mu\text{g/L}) < S-91 \ (24'22 \ \mu\text{g/L}) \\ &< N-91 \ (34'62 \ \mu\text{g/L}) \end{aligned}$$

Este comportamiento se asemeja al descrito para el hierro, tanto total como disuelto, y para el manganeso total. Este parámetro se mantiene bastante constante a lo largo del año, hallándose unos coeficientes de variación porcentual en torno al 56'66%. Sólo los puntos 10 y 11, pertenecientes a la segunda zona, muestran unos coeficientes superiores al 100% y la fuente de Pineda de la Sierra (n° 7) incluso mayor del 200%. El punto cuya concentración de manganeso disuelto permaneció más constante a lo largo del año fue Fuentes Blancas (n° 21), con tan sólo un 20'19% de coeficiente de variación porcentual.

El comportamiento en los distintos muestreos en comparación con el anterior difiere del descrito para el manganeso total.

En J-91 (tablas V, LVI), se observa el contenido más bajo de este metal, oscilando entre 1'63 $\mu\text{g/L}$ en la fuente de Pineda de la Sierra (n° 7) y 22'69 $\mu\text{g/L}$ en el punto previo al "tramo ciego" (n° 12), que sobrepasa el nivel guía.

El único muestreo que presenta el mismo comportamiento que en el caso del manganeso total es S-91 (tablas IX, LVI), diferenciándose dos zonas distintas. En la primera, formada por los puntos entre el nacimiento del río Arlanzón y la salida de la villa de Arlanzón (n° 1-16), se produce un incremento muy fuerte del contenido de manganeso disuelto encontrando 1'75 - 256'50 $\mu\text{g/L}$ en S-91 frente a 1'63 - 22'69 $\mu\text{g/L}$ en J-91. Este gran aumento es consecuencia, principalmente, del ascenso de la temperatura del agua, que provoca una mayor disolución del manganeso presente en el terreno, sobre todo en el fondo del embalse de Uzquiza. En la segunda zona, constituida por los puntos 17-21 (zona de vertido de la potabilizadora hasta Fuentes Blancas), disminuye la concentración de manganeso disuelto (3'57 - 7'75 $\mu\text{g/L}$ en este muestreo frente a 5'50 - 17'82 $\mu\text{g/L}$ en el anterior, J-91), lo que se debe a la dilución ocasionada por el aumento del caudal del río tras el vaciado del embalse del Arlanzón. En este muestreo, los puntos 11 y 12 sobrepasan la concentración máxima permitida, unas cinco veces en la salida del embalse de Uzquiza (n° 11) y dos veces antes de sumergirse en el tramo subterráneo (n° 12); por su parte, el punto 10 (cola del embalse de Uzquiza) supera el nivel guía.

En N-91 (tablas XIV, LVI), en la inmensa mayoría de los puntos de muestreo se observa un menor contenido de manganeso disuelto ($1'50 - 270'00 \mu\text{g/L}$) que en S-91; sin embargo la concentración media es la máxima del año. Este valor medio tan elevado está ocasionado por los altos niveles alcanzados en la fuente de Pineda de la Sierra (n° 7) y en el embalse de Uzquiza (n°s 10 y 11), que sobrepasan la concentración máxima permitida entre unas tres y cinco veces, y que son consecuencia de la gran concentración de la carga mineral producida en estos puntos, lo que se observa para la mayoría de los elementos analizados. Otras estaciones en las que aumentó su nivel se hallan en la zona de vertido de la potabilizadora de Arlanzón y puntos próximos (n°s 16-19); en este caso el aumento se debe al mayor número de precipitaciones, que provocan un sustancial arrastre de los lodos. El incremento de las precipitaciones y la disminución de la temperatura del agua son las principales causas del descenso del manganeso disuelto en la mayoría de las estaciones de muestreo.

En E-92 (tablas XVII, LVI) se observan dos zonas con un comportamiento diferente que el del muestreo anterior. La primera zona incluye desde el nacimiento hasta la salida del embalse de Uzquiza (puntos 1-11), en donde disminuye el contenido de este metal, sobre todo en la zona del embalse, cuyos puntos 10 y 11 muestran niveles que sobrepasan ligeramente la concentración máxima permitida, como consecuencia de la baja temperatura y del pH alcalino que disminuyen la solubilidad del manganeso. La segunda zona comprende desde antes del "tramo ciego" hasta

Fuentes Blancas (n^{os} 12-21), y en ella se puede observar que el contenido de manganeso disuelto aumenta respecto al de N-91, sobrepasando el nivel guía únicamente en el punto 12. Destaca en este muestreo, como en el caso de la mayoría de los parámetros estudiados, el alto contenido del punto 13 (salida del "tramo ciego"). El manganeso disuelto osciló en este muestreo entre 2'25 y 59'76 µg/L, intervalo mucho menor que el encontrado en S-91 y N-91.

Tanto en M-92 como en MY-92 (tabla LVI) se vuelven a diferenciar dos zonas, si bien constituidas por distintos puntos. En M-92, la ~~primera zona~~ se corresponde con los puntos 1 a 12 (desde el nacimiento hasta el "tramo ciego") y, en cambio, en MY-92 solamente llega hasta el punto 9 (hasta la salida de Pineda de la Sierra). Los valores obtenidos en la primera zona en el muestreo de marzo son algo menores que en el muestreo precedente, debido al aumento de precipitaciones y al comienzo del deshielo. En esta zona sólo el punto 10 (cola del embalse de Uzquiza) supera el nivel guía. En los puntos 13-21, por el contrario, aumenta el contenido, destacando la concentración hallada en el punto 13, la máxima del año y que iguala el nivel guía. Esta concentración tan elevada también se observa para otros parámetros ya estudiados, y al igual que sucedía con hierro, total y disuelto, y manganeso total, en estos muestreos queda enmascarado el efecto beneficioso del "tramo ciego", en cuanto a intercambio iónico, por la gran concentración del contenido mineral sufrida. El contenido de manganeso disuelto varió entre

1'57 y 44'16 $\mu\text{g/L}$ esn M-92 y en el muestreo siguiente entre 0'88 y 138'75 $\mu\text{g/L}$.

En MY-92 tras una ligera disminución del contenido en los puntos 1 a 9, desde el n° 10 (cola del embalse de Uzquiza) hasta el final se aprecian diferencias entre puntos con un pequeño incremento y otros como los n°s 13, 14, 17 y 18 con cantidades algo menores que en M-92. Como excepción se debe resaltar el nivel en el punto 10, que casi triplica la concentración máxima permitida.

En J-92 (tablas XXIX, LVI), se diferencian las mismas zonas descritas para el muestreo anterior, pero con un comportamiento contrario; en la primera zona (puntos 1-9) aumenta el contenido levemente, mientras que en la segunda zona (puntos 10-21) disminuye ligeramente excepto en los puntos 10-12. En la cola del embalse de Uzquiza (n° 10) disminuye de manera notable hasta superar escasamente el nivel guía; a la salida del mismo (n° 11) se observa un gran incremento de la carga de manganeso disuelto, sobrepasando la concentración máxima permitida. En el punto situado inmediatamente antes de sumergirse en el recorrido subterráneo (n° 12) se produce también un aumento del contenido, pero esta vez no tan fuerte, pues no llega a alcanzar el nivel guía. El valor en este muestreo osciló entre 0'82 y 71'01 $\mu\text{g/L}$.

El manganeso, al igual que sucedía con el hierro, se encuentra disuelto aproximadamente en un 50% y el otro 50% en suspensión o precipitado. En el intervalo de pH observado en las

aguas naturales se puede encontrar de las dos formas (BURRIEL y col., 1989; DEGREMONT, 1979). A pH neutro o ligeramente alcalino, como sucede en la casi totalidad de los muestreos, salvo en N-91 (pH = 6'75), el manganeso precipita, como MnO_2 , o bien puede hallarse en estado disuelto, como MnO_4^- o MnO_4^{2-} . En dichos muestreos existe un cierto equilibrio entre la forma disuelta y la no disuelta, sin embargo, en N-91 al ser el pH más ácido se produce una mayor disolución del manganeso (Mn^{2+}), siendo la forma disuelta la que predomina claramente (63'87%)

El que estas aguas estén muy oxigenadas favorece la solubilización del manganeso, como afirman CATALAN y CATALAN (1987), DELAUNE y SMITH (1985) y LASHEEN (1987), lo que influye en la existencia de esta alta proporción de manganeso en estado disuelto.

El manganeso también puede hallarse como complejo o adsorbido con/por la materia orgánica presente en el agua, pues existe correlación significativa entre manganeso disuelto y oxidabilidad al KMnO_4 (tablas LXVIII - LXXV) (BROBERG y MACMASTERS, 1988; CAMPBELL y TESSIER, 1989; HALL y MERLINI, 1979; STUMM y MORGAN, 1981).

Así, los principales factores de los que depende el manganeso, para hallarse en estado disuelto o en suspensión o precipitado, son el pH, el oxígeno disuelto y la materia orgánica.

5.1.4.7. Níquel disuelto. (Tabla LVII, figura 26)

El níquel disuelto se halla en muy pequeña cantidad, aunque superior a la encontrada para cromo, cadmio, cobalto y cobre disueltos. Su contenido osciló entre 0'50 $\mu\text{g/L}$ en el nacimiento del río Arlanzón (n° 1) en J-91 y 9'38 $\mu\text{g/L}$ a la salida del "tramo ciego" (n° 13) en M-92. En numerosas ocasiones, la mayoría en la cuenca alta durante E-92, M-92 y J-92, no se alcanzaron niveles detectables. En ninguna ocasión el contenido de níquel disuelto se acercó a la concentración máxima permitida (50 $\mu\text{g/L}$) (R.D. 1138/1990) (BOE, 1990).

La evolución de este metal a lo largo del río es semejante a la descrita para el níquel total (capítulo 5.1.3.7.), diferenciándose las dos mismas zonas. La primera zona, constituida por los puntos 1-12 (nacimiento del río hasta el "tramo ciego"), presenta el contenido más bajo, oscilando la concentración media anual entre 0'41 y 1'09 $\mu\text{g/L}$ exceptuando el punto 12 (previo al "tramo ciego"), que muestra un contenido bastante superior (2'77 $\mu\text{g/L}$). La segunda zona abarca desde el "tramo ciego" hasta Fuentes Blancas (puntos 13-21), en la cual se alcanzan niveles mucho mayores, oscilando entre 1'78 y 5'39 $\mu\text{g/L}$. En esta zona destacan por su mayor contenido los puntos 13 (salida del "tramo ciego") y 19-21 (Ibeas de Juarros hasta Fuentes Blancas).

Este comportamiento coincide con el mostrado por varios parámetros: conductividad, residuo seco, sólidos disueltos

totales, cadmio, cobalto, cromo, níquel y plomo totales y cadmio, cobalto y cromo disueltos.

Las variaciones sufridas por la concentración de níquel disuelto a lo largo del río son elevadas, con unos coeficientes de variación porcentual alrededor de 86'88%, superando el 100% los muestreos realizados en invierno (E-92 y M-92). El muestreo cuyo contenido fue más similar entre las dos zonas del río fue el realizado en S-91, con un 49'75% de coeficiente de variación porcentual, al igual que sucedía con los parámetros relativos al contenido mineral global y con los metales cadmio, cobalto y cromo totales y cadmio y cobalto disueltos.

El contenido medio por muestreo se mantuvo bastante constante a lo largo del año, siendo más bajo en verano y más elevado en invierno, de forma análoga a como sucedía con el níquel total. Estas concentraciones medias evolucionaron así a lo largo del año:

$$\begin{aligned} \text{S-91 } (1'35 \text{ } \mu\text{g/L}) &\approx \text{J-92 } (1'66 \text{ } \mu\text{g/L}) = \text{E-92 } (1'67 \text{ } \mu\text{g/L}) < \\ \text{J-91 } (2'14 \text{ } \mu\text{g/L}) &= \text{MY-92 } (2'15 \text{ } \mu\text{g/L}) \approx \text{N-91 } (2'39 \text{ } \mu\text{g/L}) \approx \\ \text{M-92 } (2'53 \text{ } \mu\text{g/L}) \end{aligned}$$

Los coeficientes de variación porcentual obtenidos en cada punto de muestreo también son elevados, 74'55% de media, siendo los puntos situados en el arroyo de Hoyos (n° 2), arroyo Pradillo (n° 5), fuente (n°7) y canal de desagüe (n° 8) de Pineda de la Sierra los que mayor variación estacional sufren, con

coeficientes superiores al 100%. Los puntos con menor variación son Fuentes Blancas (n° 21) y el "cauce de regadío" (n° 15), con coeficientes de variación porcentual de 27'05% y 28'81% respectivamente.

Todos los muestreos presentan el mismo comportamiento y se diferencian en ellos las mismas zonas descritas al principio, pero la evolución del contenido de níquel disuelto a lo largo del año difiere de la comentada para el níquel total.

En S-91 (tabla LVII), mes en que se encontró el nivel medio más bajo, se produce un descenso del contenido de níquel disuelto en la mayoría de los puntos con respecto a J-91, pasando de 0'50 - 4'81 $\mu\text{g/L}$ en J-91 a no detectado - 3'19 $\mu\text{g/L}$ en S-91, debido al aumento del caudal de río ocasionado por el vaciado del embalse del Arlanzón, que provocó una gran dilución de la carga mineral. Destaca el hecho de que al atravesar el "tramo ciego" no se incrementa el contenido de níquel disuelto.

En N-91 (tabla LVII), se observó un ascenso generalizado del níquel disuelto (0'75 - 5'69 $\mu\text{g/L}$), debido a la disminución del pH que aumenta la solubilidad de este elemento.

Al estudiar los análisis del año 1992 (tabla LVII) se observa que, de forma general, en los distintos muestreos se mantienen las dos mismas zonas en el curso del río: la constituida por los puntos 1 a 11 (desde el nacimiento hasta la

salida del embalse de Uzquiza) y la que comprende desde el punto 12 (antes de entrar en el "tramo ciego") hasta el final.

En E-92 y M-92, en la primera zona no se detectó el níquel disuelto, a diferencia de MY-92 en que desde no detectarse se llegó a 1'63 $\mu\text{g/L}$, debido a que el aumento de temperatura y la disminución del pH dieron lugar a una mayor solubilización del níquel. En la segunda zona se aprecia el fenómeno contrario, esto es, se produce un aumento del contenido en E-92 y M-92, mientras que en MY-92 el nivel disminuye, debido a un pH alcalino. Hechos destacables en el último tramo son:

- En E-92 en la zona situada tras atravesar Arlanzón (puntos 16-18) no se detecta.
- Se obtuvieron las concentraciones máximas del año en casi todos los puntos, encontrando en el punto 13 el valor más alto (9'38 $\mu\text{g/L}$).

Por último, en J-92 (tabla LVII), se produce un descenso generalizado del contenido (no detectado - 4'50 $\mu\text{g/L}$), causado por la menor temperatura del agua y el mayor número de precipitaciones.

El níquel disuelto en estas aguas se encuentra alrededor del 57% y en suspensión o precipitado alrededor del 43%. El que predomine la forma disuelta, teniendo este elemento poca movilidad geoquímica, se debe a que como las aguas lo contienen en muy pequeña concentración, el equilibrio de reparto

agua/sedimentos se desplaza hacia la disolución (ROVIRA, 1991); además, estas aguas están muy saturadas en oxígeno disuelto, lo que aumenta la solubilidad del níquel (CATALAN y CATALAN, 1987).

La forma no disuelta predomina, claramente, en los dos muestreos realizados en invierno (E-92 y M-92) y, no tan claramente, en el muestreo de J-92, puesto que en dichos muestreos el pH alcanza los valores más alcalinos. El níquel precipita a $\text{pH} > 7$ como $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (BURRIEL y col., 1989).

En resumen, el níquel depende de los siguientes factores para hallarse en solución o en suspensión o precipitado: pH, oxígeno disuelto, salinidad y anhídrido carbónico libre, como se desprende del análisis de correlación (tablas LXVIII - LXXV).

5.1.4.8. Plomo disuelto. (Tabla LVIII, figura 28)

El plomo disuelto, tal como sucedía con el plomo total, se encuentra en una concentración superior a la del níquel, pero inferior a la de hierro, manganeso y cinc. Su contenido oscila entre 0'88 $\mu\text{g/L}$ en el nacimiento del río (nº 1) en S-91 y 16'82 $\mu\text{g/L}$ a la salida del "tramo ciego" (nº 13) en E-92, lejos de sobrepasar la concentración máxima permitida (50 $\mu\text{g/L}$) (R.D. 1138/1990) (BOE, 1990).

La evolución de este elemento en estado disuelto a lo largo del río es igual a la comentada para el plomo total (capítulo 5.1.3.8.). Se distinguen igualmente dos zonas, que coinciden con

las descritas para conductividad, residuo seco, sólidos disueltos totales, cadmio, cobalto, cromo, níquel y plomo totales, y cadmio, cobalto, cromo y níquel disueltos. La primera zona abarca hasta el "tramo ciego" (puntos 1-12) y en ella se halla el contenido más bajo, oscilando entre 2'23 $\mu\text{g/L}$ (n° 8 - canal de desagüe de Pineda de la Sierra) y 4'76 $\mu\text{g/L}$ (n° 6 - antes de entrar en Pineda de la Sierra). También destaca el punto 2 (arroyo de Hoyos) por presentar la segunda concentración media anual más elevada de esta zona (4'30 $\mu\text{g/L}$). La segunda zona comprende desde el "tramo ciego" hasta Fuentes Blancas (puntos 13-21). En ella se encuentran niveles mayores que los de la primera zona, oscilando entre 4'77 $\mu\text{g/L}$ (n° 15 - "cauce de regadío") y 12'39 $\mu\text{g/L}$ (n° 21 - Fuentes Blancas). Destacan por su mayor contenido los puntos 13 (salida del "tramo ciego") y 19-21 (Ibeas de Juarros hasta Fuentes Blancas).

Las variaciones de concentración entre la primera y la segunda zonas no son tan grandes como en los metales anteriormente citados, obteniéndose unos coeficientes de variación porcentual en torno al 66'90%. El muestreo cuyo contenido fue más homogéneo fue el realizado en J-92, con 46'18%, y el más heterogéneo el realizado en S-91, con 83'69%; este alto valor se debe a la elevada concentración hallada en el punto 6, al igual que se observaba para el plomo total.

La evolución de las concentraciones medias por muestreo es similar a la comentada para el plomo total, es decir, el contenido encontrado en 1991 es similar a lo largo del año e

inferior al hallado en 1992, en el cual aumenta a medida que transcurren los muestreos.

De forma general la evolución fue:

$$\begin{aligned} S-91 \ (3'42 \ \mu\text{g/L}) &\approx J-91 \ (3'87 \ \mu\text{g/L}) \approx N-91 \ (3'98 \ \mu\text{g/L}) < \\ E-92 \ (5'51 \ \mu\text{g/L}) &= M-92 \ (5'54 \ \mu\text{g/L}) < J-92 \ (6'44 \ \mu\text{g/L}) \approx \\ MY-92 \ (6'92 \ \mu\text{g/L}) \end{aligned}$$

Este metal en estado disuelto, al igual que el cobre, presenta un contenido bastante constante a lo largo del año para cada punto de muestreo, obteniéndose unos coeficientes de variación porcentual de alrededor de 42'81%. El punto cuyo contenido es más inestable es el situado antes de entrar en Pineda de la Sierra (n° 6), con un 88'22%, por la razón ya citada anteriormente (posible contaminación puntual). El punto cuyo contenido permanece más constante es el situado en Fuentes Blancas (n° 21), con tan sólo un 23'38% de coeficiente de variación porcentual.

El comportamiento de cada muestreo con respecto al anterior es similar al descrito para el plomo total. Sólo dos muestreos difieren ligeramente, S-91 y MY-92.

Como en tantas ocasiones en S-91 (tabla LVIII) existen dos zonas limitadas por el "tramo ciego" con distinto comportamiento con respecto a J-91. La primera zona (puntos 1-12) muestra un aumento de los niveles de plomo disuelto, debido al ascenso de la

temperatura del agua, que aumenta la solubilidad del mismo. En la segunda zona (puntos 13-21) por el contrario, disminuye su contenido, lo que está ocasionado por la dilución de la carga mineral, causada por el vaciado del embalse del Arlanzón, que aumenta el caudal del río, sobre todo en este tramo.

En MY-92 (tabla LVIII), el comportamiento es similar; la única diferencia es la demarcación de las zonas, las cuales están limitadas por Pineda de la Sierra. La primera zona consta de los puntos 1-6, desde el nacimiento hasta antes de entrar en esta población, y la segunda zona comprende desde Pineda de la Sierra hasta Fuentes Blancas (puntos 7-21).

El plomo se encuentra en estas aguas mayoritariamente en estado disuelto (en torno al 73%), a pesar de su pequeña movilidad geoquímica (superior a la del cromo, cadmio, cobalto, cobre y níquel) y de su gran tendencia a permanecer en los sedimentos o en suspensión (CATALAN y CATALAN, 1987; JAWORSKI y col., 1987).

Según TURNER (1987), el plomo y el cadmio se encuentran en equilibrio en los ecosistemas acuáticos, y en aguas con baja alcalinidad y saturadas en oxígeno disuelto (como son estas aguas) estos metales se hallan en estado disuelto como formas iónicas. En las aguas del río Arlanzón estos dos metales presentan porcentajes de forma disuelta y no disuelta similares, corroborando esta idea.

Según HUTCHINSON y FITCHKO (1974), en las aguas naturales que presentan un intervalo de pH entre 5 y 7 y con arcilla en suspensión, el plomo queda adsorbido en ella mayoritariamente; ésta puede ser una causa de que en la cabecera del río (COLCHEN, 1970; IGME, 1978; PEREDA, 1986) la proporción de plomo disuelto sea menor que en el resto del tramo de río estudiado.

El plomo tiene gran facilidad para formar complejos con ligandos orgánicos, principalmente con ácidos húmicos y fúlvicos, sobre todo en aguas con alcalinidad elevada (TURNER, 1987). Sin embargo, en estas aguas, al tener alcalinidad baja, se forman estos complejos en pequeña cuantía.

Del análisis de correlación (tablas LXVIII - LXXV) se deduce que los factores que más influyen en el estado en que se encuentra el plomo son el pH, el oxígeno disuelto, la salinidad, dióxido de carbono libre y la oxidabilidad al KMnO_4 .

5.1.4.9. Cinc disuelto. (Tabla LIX, figura 30)

Al igual que en el caso de los metales totales, el cinc disuelto es el tercer elemento en abundancia, de los nueve estudiados en las aguas del río Arlanzón. Su contenido varió entre $2'25 \mu\text{g/L}$ en el punto 18 (segundo punto de vertido de la potabilizadora) en M-92 y $86'38 \mu\text{g/L}$ en el punto 2 (arroyo de Hoyos) en S-91. Esta última concentración fue la única en que el nivel de cinc disuelto se aproxima algo al nivel guía ($100 \mu\text{g/L}$) (R.D. 1138/1990) (BOE, 1990).

El contenido de cinc disuelto se comporta a lo largo del río tal y como se describía para el cinc total (capítulo 5.1.3.9.). Se diferencian también las dos mismas zonas delimitadas por el embalse de Uzquiza. La ~~primera zona~~, puntos 1-10, presenta el contenido más elevado, oscilando entre 5'95 $\mu\text{g/L}$ en el canal de desagüe de Pineda de la Sierra (n° 8) y 50'08 $\mu\text{g/L}$ en el arroyo de Hoyos (n° 2). El punto situado tras la unión del citado arroyo con el río (n° 3) también muestra una concentración media anual alta (22'09 $\mu\text{g/L}$). La ~~segunda zona~~, puntos 11-21, presenta un contenido mucho más bajo y homogéneo, variando entre 5'56 $\mu\text{g/L}$ en el segundo punto de vertido de la potabilizadora (n° 18) y 9'04 $\mu\text{g/L}$ a la salida del embalse de Uzquiza (n° 11).

A la vista del contenido observado a lo largo del río es de esperar que los coeficientes de variación porcentual sean altos. Así es, estando en torno al 79'09%. Los muestreos que menor variación sufrieron fueron los realizados en primavera, con 42'02% en MY-92 y 46'58% en J-91. El muestreo que mayor variación presentó fue el realizado en S-91, ocasionado por el elevado contenido hallado en el punto 2.

Las concentraciones medias por muestreo son muy similares entre sí, como sucedía con el cinc total; sin embargo su evolución a lo largo del año difiere un tanto. En este caso, los niveles más altos se hallan en invierno, y los valores medios siguen este orden.

J-91 (8'74 $\mu\text{g/L}$) < J-92 (10'12 $\mu\text{g/L}$) = N-91 (10'78 $\mu\text{g/L}$) \approx
 MY-92 (11'79 $\mu\text{g/L}$) \approx S-91 (12'02 $\mu\text{g/L}$) = M-92 (12'16 $\mu\text{g/L}$)
 \approx E-92 (13'08 $\mu\text{g/L}$)

El cinc, tanto en su forma total como disuelto, posee un contenido muy constante a lo largo del año, con unos coeficientes de variación porcentual en torno al 26'73%. Los puntos de muestreo con mayor variación fueron el arroyo de Hoyos (43'38%) y arroyo Pradillo (41'67%). El punto de muestreo cuya concentración permaneció más constante fue el situado a la salida del "tramo ciego" (4'27%).

El comportamiento de cada muestreo con respecto al anterior se asemeja al descrito para el cinc total en la mayoría de los casos, si bien S-91, N-91 y M-92 presentan un comportamiento distinto.

En S-91 (tabla LIX), se observa en la primera zona del río (puntos 1-10) una mayor tendencia a disminuir el contenido de cinc, excepto en los puntos donde el aporte de cinc se hace más evidente (nºs 2-4). En la segunda zona (puntos 11-21) se produce un ligero aumento del nivel de cinc disuelto en la mayoría de los puntos estudiados.

En N-91 (tabla LIX), se observa un aumento del contenido de cinc disuelto en casi todas las estaciones de muestreo, excepto en los puntos 2-3 (zona mina "Carmina") y 10-15 (desde la cola

del embalse de Uzquiza hasta Arlanzón), en los cuales su contenido desciende.

En M-92 (tabla LIX) se produce un descenso generalizado del contenido de cinc disuelto, salvo en la zona de mina "Carmina" (nºs 2-3) y en la del embalse de Uzquiza (nºs 10 y 11).

El cinc se halla en estas aguas mayoritariamente (un 70%) en forma disuelta. Aunque tiene poca movilidad geoquímica y, por ello, gran tendencia a sedimentar (esto explica que su contenido vaya decreciendo a medida que el río avanza en su curso al no existir focos de contaminación antropogénica importantes), el intervalo de pH encontrado en el río Arlanzón favorece la presencia de la forma disuelta, puesto que el cinc precipita como $\text{Zn}(\text{OH})_2$ a $\text{pH} \geq 7.5$ (BURRIEL y col., 1989; CATALAN y CATALAN, 1987).

El cinc en forma disuelta puede hallarse como Zn^{2+} , ZnOH^+ o formando complejos, mientras que en suspensión o sedimentos se encuentra adsorbido en arcillas, acompañado con ácidos húmicos o fúlvicos, o como $\text{Zn}(\text{OH})_2$ o ZnCO_3 (BURRIEL y col., 1989; TAYLOR y DEMAYO, 1979).

En el estudio de las distintas matrices de correlación obtenidas (tablas LXVIII - LXXV) sólo se encuentran correlaciones poco significativas entre cinc disuelto y salinidad, pH y anhídrido carbónico libre. Lo cual indica que estos factores son secundarios para decantar el estado en que se halle este metal.

5.2. VISION GENERAL DEL ESTUDIO REALIZADO.

Después de comentar uno a uno los diferentes parámetros físico/químicos, de contaminación y los metales totales y disueltos, parece de interés hacer un estudio general que dé una idea resumida de cuáles son las características principales del río, y cuáles los motivos de las variaciones sufridas por los distintos parámetros.

5.2.1. Evolución de los diferentes parámetros a lo largo del río.

Estudiando, en resumen, los **valores medios anuales** obtenidos en cada punto de muestreo para los distintos parámetros físico/químicos (tabla LX), de contaminación (tabla LXI), metales pesados totales (tabla LXII) y metales pesados disueltos (tabla LXIII), se ha encontrado como hechos más destacados los que se indican a continuación:

5.2.1.1. PARAMETROS FISICO/QUIMICOS. (Tabla LX)

* Temperatura ambiental y temperatura del agua * (Tabla LX)

Tanto la temperatura ambiental como la temperatura del agua se mantienen más o menos constantes a lo largo del río, aumentando de forma paulatina a medida que sus aguas descienden hacia Burgos. La temperatura del agua generalmente es inferior a la temperatura ambiental. Se aprecian dos zonas en el río delimitadas por la presencia del "tramo ciego". La primera zona

(puntos 1-12) presenta temperaturas más bajas (7'19 - 11'07 °C) y la segunda zona (puntos 13-21) temperaturas unos 2 -3 °C superiores (8'91 - 13'29 °C).

*** pH * (Tabla LX)**

El río se alcaliniza a medida que avanza en su curso. De este modo se diferencian 4 tramos en el río en función del pH. El primer tramo no es tal, ya que está constituido únicamente por el primer punto de muestreo (nacimiento del río Arlanzón), donde las aguas son ligeramente ácidas (6'99). El segundo tramo incluye hasta el "tramo ciego" (puntos 2-12), y en él las aguas son casi neutras (7'00 - 7'41). El tercer tramo comprende los puntos situados desde la salida del "tramo ciego" hasta Ibeas de Juarros (puntos 13-19), y se caracteriza porque el pH se vuelve ligeramente alcalino (7'41 - 7'70). Y el cuarto tramo está formado por las dos últimas estaciones de muestreo, San Medel de Juarros y Fuentes Blancas (puntos 20-21), cuyas aguas son claramente alcalinas (8'01 - 8'14), superando o rozando en la mayoría de los muestreos el límite superior del intervalo guía para un agua potable (R.D. 1138/1990) (BOE, 1990).

*** Conductividad, residuo seco y sólidos disueltos totales * (Tabla LX)**

Presentan un comportamiento semejante, aumentando normalmente de forma progresiva a medida que el río recorre su curso hacia la ciudad de Burgos. Se distinguen tres zonas bien definidas en el río. La primera abarca desde el nacimiento hasta

el "tramo ciego" (puntos 1-12), en donde la mineralización es *muy débil* (ESTRADA, 1986) ($< 60 \mu\text{s.cm}^{-1}$); el residuo seco y los sólidos disueltos totales no superan los 60 mg/L. En esta zona destacan los puntos 10-12 (cola del embalse de Uzquiza hasta el "tramo ciego") por presentar un contenido mineral más elevado.

La segunda zona comprende los puntos situados en el área de Arlanzón (nº 13-18) y presenta una *mineralización débil* (ESTRADA, 1986) ($100'59 - 132'90 \mu\text{s.cm}^{-1}$) excepto el punto situado a la salida del "tramo ciego" (nº 13) cuyas aguas muestran una *mineralización media acentuada* (ESTRADA, 1986) ($225'71 \mu\text{s.cm}^{-1}$), como consecuencia de la gran disolución de sales durante la travesía subterránea. El residuo seco y los sólidos disueltos totales muestran un comportamiento similar, observando en este tramo que los valores de estos dos parámetros son bastante próximos entre sí, a diferencia de lo que sucedía en la primera zona del río (residuo seco: $99'44 - 207'13 \text{ mg/L}$ y sólidos disueltos totales: $89'45 - 194'35 \text{ mg/L}$). Este hecho se debe a que la materia disuelta aumenta a lo largo del río en mayor proporción que la materia en suspensión, con lo que la relación sólidos disueltos totales/residuo seco aumenta con el curso del río (CATALAN y CATALAN, 1987).

La tercera zona consta de los tres últimos puntos, 19-21 (Ibeas de Juarros hasta Fuentes Blancas) y muestra una *mineralización media acentuada* (ESTRADA, 1986) ($207'50 - 301'24 \mu\text{s.cm}^{-1}$). Los sólidos disueltos totales y el residuo seco alcanzan unos contenidos prácticamente iguales ($174'36 - 259'35 \text{ mg/L}$ y $184'91 - 301'24 \text{ mg/L}$ respectivamente).

* Oxígeno disuelto * (Tabla LX)

Las aguas del río Arlanzón se hallan prácticamente saturadas e incluso en algunas estaciones de muestreo (nº 5, 11, 13, 17, 18, 20 y 21) sobresaturadas de oxígeno disuelto, por lo que estas aguas se encuentran poco contaminadas y presentan un gran poder de autodepuración (CATALAN, 1981; ROBERT, 1992).

Se pueden diferenciar nuevamente tres tramos en el río que coinciden con las zonas descritas anteriormente para conductividad, residuo seco, sólidos disueltos totales. En la primera zona (puntos 1-12) el río está prácticamente saturado de oxígeno (86'41 - 103'92%). En la segunda zona (puntos 13-18) se halla ligeramente sobresaturado (98'66 - 111'96%) con excepción de los puntos 14 y 15 (76'37 y 86'89% respectivamente). En la tercera zona (puntos 19-21) se encuentra claramente sobresaturado (96'72 - 121'73%).

Este comportamiento del oxígeno disuelto es consecuencia de que su solubilidad depende de la mineralización del agua, disminuyendo dicha solubilidad al aumentar la salinidad y, de esta manera, se saturará antes el agua en oxígeno disuelto (CATALAN y CATALAN, 1987).

* CO₂ LIBRE * (Tabla LX)

Las aguas del río Arlanzón son muy agresivas debido a su contenido en anhídrido carbónico libre y oxígeno disuelto (JUBERIAS, 1990).

Con respecto al dióxido de carbono libre no se diferencian zonas con distinto comportamiento, obteniéndose unas concentraciones muy similares entre sí en todos los puntos, oscilando entre 0'60 y 1'94 mg/L. En los tres últimos puntos (19-21) se suele encontrar en equilibrio el dióxido de carbono libre con el atmosférico, ya que en la mayoría de los casos no se llega a detectar.

5.2.1.2. PARAMETROS DE CONTAMINACION. (Tabla LXI)

* Oxidabilidad al KMnO_4 * (Tabla LXI)

Los niveles medios anuales de todas las estaciones de muestreo sobrepasan el nivel guía (2 mg/L) recogido por el R.D. 1138/1990 para un agua potable. Estos niveles son típicos de ríos muy poco contaminados que nacen y discurren por entre bosques o zonas con tapiz musgoso, como es el río Arlanzón.

En función de este parámetro se distinguen cuatro zonas en el río. La primera zona abarca desde el nacimiento hasta Pineda de la Sierra (puntos 1-8) y en ella no existe ningún foco de contaminación por lo que se recogen los niveles más bajos (2'08 - 2'88 mg O_2 /L). La segunda zona comprende desde la salida de Pineda de la Sierra hasta el "tramo ciego" (puntos 9-12), en donde se hallan los niveles más elevados (3'13 - 4'06 mg O_2 /L). La tercera zona está constituida por los puntos situados entre la salida del "tramo ciego" e Ibeas de Juarros (puntos 13-19); en ella el contenido es ligeramente superior al observado en la primera zona (2'24 - 3'08 mg O_2 /L) y el descenso de la materia

orgánica se debe al poder de autodepuración del río. Y en la cuarta zona que está formada por los dos últimos puntos (20 y 21 - San Medel de Juarros y Fuentes Blancas), el contenido aumenta y alcanza los 3 mg O₂/L, dejándose sentir la presencia de las primeras industrias y poblaciones más grandes.

*** Compuestos nitrogenados: nitratos, nitritos y amoniaco *** (Tabla LXI)

El contenido de estos tres compuestos es muy pequeño, indicando que las aguas del río Arlanzón son muy puras y presentan una contaminación de escasa importancia.

Los nitratos se encuentran en mayor concentración que nitritos y amoniaco, debido a que estas aguas están muy saturadas en oxígeno disuelto y se produce una oxidación casi completa de amoniaco a nitritos y de éstos a nitratos. Los nitritos se hallan prácticamente en todos los puntos, pero en muy pequeña concentración; sin embargo, el amoniaco se detecta más esporádicamente, aunque en mayor nivel, superando la concentración media anual en la inmensa mayoría de las estaciones muestreadas el nivel guía (0'05 mg/L) (R.D. 1138/1990).

Los puntos de muestreo que presentan mayor contenido de estos compuestos y, por tanto, ante los que se debe estar en un estado de alerta por sus posibles repercusiones sobre la salud pública son los situados en la fuente de Pineda de la Sierra (nº 7) y cola del embalse de Uzquiza (nº 10), por su destino como agua potable; los de la zona de vertido de la planta

potabilizadora (concretamente el n° 18), porque sus aguas se toman para el regadío de las zonas de cultivo circundantes, y San Medel de Juarros (n° 20) y Fuentes Blancas (n° 21), por ser zonas de retiro y baño.

5.2.1.3. METALES PESADOS. (Tablas LXII, LXIII)

En el nacimiento del río Arlanzón (n° 1), todos los metales se encuentran en unos niveles muy bajos con excepción del hierro, que ya supera el nivel guía ($> 50 \mu\text{g/L}$). Tras la unión del arroyo de Hoyos, en el punto n° 3, se ve incrementada la carga mineral de cinc, plomo y, más levemente, cadmio, cobalto, cobre, hierro y níquel, debido a los aportes de mina Carmina. Después de unirse el arroyo Pradillo, que atraviesa la mina de cobre, y antes de entrar en Pineda de la Sierra (n° 6) aumenta de nuevo el contenido de todos los metales, con excepción del cromo, y, más acusadamente en el caso del hierro. Tras atravesar esta población (n° 9) el contenido de manganeso, cobre y, sobre todo, hierro y cinc se incrementa, mientras que para los restantes metales los niveles se mantienen similares.

Cuando el río llega a la cola del embalse de Uzquiza (n° 10), sus aguas sufren un aumento en los niveles de todos los metales salvo de plomo y cinc, siendo el incremento más drástico para el hierro y el manganeso, cuyos contenidos superan ampliamente la concentración máxima permitida. A la salida de dicho embalse (n° 11) se produce una disminución de la concentración de los metales por efecto dilutor excepto para manganeso y níquel, cuyos contenidos aumentan, sobre todo el de

manganeso, como consecuencia de la disolución de los minerales existentes en el fondo de este embalse.

Las aguas que emergen a la luz tras atravesar el "tramo ciego" (n^{os} 13 y 14) presentan una naturaleza diferente. Destaca el gran descenso en los niveles de hierro y manganeso, que en el caso del primero sólo supera el nivel guía mientras que en el segundo ni se llega a alcanzar, consecuencia del intercambio iónico producido. Por otra parte, se produce un incremento notable de los niveles de cadmio, cobalto, cromo, níquel y plomo, debido a la disolución de los depósitos de una laguna de inundación. El cobre y el cinc no se ven afectados de forma especial por este tramo subterráneo.

Tras atravesar el río la villa de Arlanzón (n^o 16), se hace notar el poder de autodepuración de sus aguas, ya que el contenido de todos los metales, salvo el hierro, disminuye levemente. En la zona de vertido de la planta potabilizadora (n^{os} 17 y 18) se observa un incremento claro de los contenidos de manganeso y plomo, y no tan claro de cadmio, cobalto, cromo y níquel. Por esta razón es necesaria la instalación en dicha planta de un sistema de tratamiento de los lodos generados para evitar que se contamine el río y que de manera indirecta repercuta sobre la salud humana. Finalmente, en las tres últimas estaciones muestreadas (n^{os} 19-21), en las proximidades de la ciudad de Burgos, debido a los vertidos urbanos e industriales se produce un incremento del contenido de cadmio, cobalto, cromo, hierro, níquel y, sobre todo, plomo.

Los niveles medios anuales encontrados para los metales totales fueron:

$\text{Cr} (< 1 \mu\text{g/L}) < \text{Cd} \approx \text{Co} (1 - 2 \mu\text{g/L}) < \text{Cu} (2 \mu\text{g/L}) < \text{Ni} (3 \mu\text{g/L}) < \text{Pb} (7 \mu\text{g/L}) < \text{Zn} (17 \mu\text{g/L}) < \text{Mn} (30 \mu\text{g/L}) << \text{Fe} (> 100 \mu\text{g/L})$

En cuanto a los niveles medios anuales para los metales disueltos fueron:

$\text{Cr} (< 0'5 \mu\text{g/L}) < \text{Cd} (0'6 \mu\text{g/L}) < \text{Co} (1'2 \mu\text{g/L}) \approx \text{Cu} (1'3 \mu\text{g/L}) \approx \text{Ni} (2'0 \mu\text{g/L}) < \text{Pb} (5'1 \mu\text{g/L}) < \text{Zn} (11'0 \mu\text{g/L}) < \text{Mn} (15'2 \mu\text{g/L}) << \text{Fe} (46'1 \mu\text{g/L})$

Atendiendo a la O.M. de 30 de noviembre de 1994 (BOE, 1994), por la que se clasifica a las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable de consumo público en tres categorías, en función del tratamiento potabilizador requerido, y teniendo en cuenta los niveles encontrados para los distintos parámetros físico/químicos, de contaminación y metales pesados estudiados en las aguas del río Arlanzón, se puede encuadrar a dichas aguas en la categoría A_1 . Son excepción el hierro, que en N-91 necesitaría un tratamiento tipo A_2 , y el manganeso, que demanda un tratamiento más drástico de tipo A , durante todo el año.

Se diferencian cinco pautas de comportamiento distinto a lo largo del río:

*** Cadmio, cobalto, cromo, níquel y plomo *** (Tablas LXII, LXIII)

Todos ellos presentan un contenido medio muy bajo, $< 10 \mu\text{g/L}$ para el caso de los metales totales y $< 6 \mu\text{g/L}$ para el caso de los metales disueltos.

Su comportamiento se asemeja al descrito para conductividad, residuo seco y sólidos disueltos totales. Se diferencian dos zonas delimitadas por la presencia del "tramo ciego". La primera zona (puntos 1-12) muestra los contenidos más pequeños mientras que en la segunda zona (puntos 13-21) el contenido es más elevado, destacando los puntos 13 y 19-21 por alcanzar los niveles máximos.

*** Cobre *** (Tablas LXII, LXIII)

Es el metal cuyo contenido se mantiene más constante a lo largo del río (concentración media de cobre total = $2'0 \mu\text{g/L}$ y de cobre disuelto = $1'4 \mu\text{g/L}$), por lo que no se diferencia ninguna zona, aunque en el caso del cobre disuelto existe una ligera tendencia a ir aumentando su contenido a medida que el río avanza en su curso, tal como sucedía con conductividad, residuo seco y sólidos disueltos totales.

*** Hierro *** (Tablas LXII, LXIII)

Es el elemento más abundante de los nueve estudiados en las aguas del río Arlanzón (concentración media de hierro total $> 100 \mu\text{g/L}$ y de hierro disuelto = $46 \mu\text{g/L}$). Las concentraciones medias

anuales superan en todos los puntos, salvo en el arroyo de Hoyos (n° 2), el nivel guía (50 µg/L) y en una ocasión la concentración máxima permitida (200 µg/L) (cola del embalse de Uzquiza - n° 10), en el caso del hierro total. Para el hierro disuelto, sólo se supera el nivel guía en cinco puntos, anterior y posterior a Pineda de la Sierra (n° 6 y 9), cola del embalse de Uzquiza (n° 10), previo al "tramo ciego" (n° 12) y el manantial de Arlanzón (n° 14).

Se distinguen tres zonas en el río: la primera zona, que comprende los puntos 1-8 salvo el n° 6 (desde el nacimiento hasta Pineda de la Sierra), presenta los niveles más bajos, ligeramente superiores al nivel guía; la segunda zona, puntos 6-12 excepto los n° 7 y 8 (desde antes de Pineda de la Sierra hasta el "tramo ciego"), muestra los niveles más altos, incluso sobrepasando la concentración máxima permitida; y la tercera zona, puntos 13-21 (desde el "tramo ciego" hasta Fuentes Blancas), presenta un contenido bastante homogéneo, superior al nivel guía e intermedio entre la primera y segunda zonas.

*** Manganeso * (Tablas LXII, LXIII)**

Es el metal más conflictivo por las elevadas concentraciones, superiores a la concentración máxima permitida (50 µg/L), halladas en la zona del embalse de Uzquiza (puntos 10-12) y por las concentraciones superiores al nivel guía (20 µg/L) encontradas en la zona de vertido de la planta potabilizadora (puntos 17 y 18). El contenido medio de manganeso total se

encuentra en torno a 30 $\mu\text{g/L}$ y de manganeso disuelto alrededor de 15 $\mu\text{g/L}$.

Se diferencian también tres zonas, como en el caso del hierro, pero no coinciden plenamente. La primera zona, con los puntos 1-9 (desde el nacimiento hasta Pineda de la Sierra), muestra el contenido más bajo de todo el tramo de río estudiado. La segunda zona, que incluye los puntos 10-12 (cola del embalse de Uzquiza hasta el "tramo ciego"), presenta el contenido más alto, superior a la concentración máxima permitida. La tercera zona, puntos 13-21 (desde el "tramo ciego" hasta Fuentes Blancas), con un contenido intermedio entre la primera y segunda zonas, destacando los puntos 17 y 18 por presentar niveles superiores al nivel guía.

* Cinc * (Tablas LXII, LXIII)

Ofrece un comportamiento contrario al observado en los otros metales. El contenido de cinc disminuye a medida que el río avanza en su curso. Ocupa el tercer lugar en abundancia, de los elementos estudiados, con un contenido medio de cinc total de 17 $\mu\text{g/L}$ y de cinc disuelto de 11 $\mu\text{g/L}$. En base a su concentración se distinguen dos zonas: la primera zona, comprende los puntos 1-10 (desde el nacimiento hasta la cola del embalse de Uzquiza) y presenta el contenido más elevado, mientras que en la segunda zona, con los puntos 11-21 (desde la salida del embalse de Uzquiza hasta Fuentes Blancas), es algo inferior, pero muy constante para todos los puntos muestreados. Este metal es el

segundo elemento cuyo contenido se mantiene más constante a lo largo del río.

5.2.2. Evolución de los diferentes parámetros a lo largo del periodo estudiado.

A continuación y teniendo en cuenta los valores medios obtenidos en cada muestreo para parámetros físico/químicos (tabla LXIV), parámetros de contaminación (tabla LXV), metales pesados totales (tabla LXVI) y metales pesados disueltos (tabla LXVII), se destaca por su mayor importancia una serie de cuestiones que se citan más adelante:

5.2.2.1. PARAMETROS FISICO/QUIMICOS. (Tabla LXIV)

*** Temperatura ambiental y temperatura del agua * (Tabla LXIV)**

La temperatura, tanto ambiental como la del agua, sufre grandes variaciones a lo largo del año, aunque de menor cuantía en el caso de la temperatura del agua, debido a su calor específico. Obviamente, las temperaturas más bajas se encuentran en invierno, intermedias en otoño y primavera, y las más altas en verano, como cabía esperar.

*** pH * (Tabla LXIV)**

En invierno (E-92 y M-92) las aguas presentan un marcado carácter alcalino, disminuyendo éste a medida que transcurre el

año, llegando a valores neutros en el verano (S-91), para tener un ligero carácter ácido en otoño (N-91).

*** Conductividad, residuo seco y sólidos disueltos totales ***
(Tabla LXIV)

Estos parámetros varían de acuerdo con la temperatura del agua, aunque también están influenciados por el número de precipitaciones y el caudal que adquieren sus aguas. Así, la carga mineral máxima se halla en los meses de primavera (J-91, MY-92) y verano (J-92), intermedia en los meses de otoño e invierno (N-91, E-92 y M-92) y la carga mineral mínima en S-91, debido a la gran dilución producida en el río como consecuencia del vaciado del embalse del Arlanzón en esas fechas, aumentando notablemente el caudal del río.

La mineralización de las aguas a lo largo del año es *muy débil* ($< 100 \mu\text{s.cm}^{-1}$), únicamente los muestreos realizados en primavera superan ligeramente esta cifra, teniendo sus aguas una *mineralización débil* ($100 - 200 \mu\text{s.cm}^{-1}$).

*** Oxígeno disuelto *** (Tabla LXIV)

Este parámetro se mantiene bastante constante a lo largo del año, próximo a la saturación, no existiendo grandes diferencias entre el invierno y el verano. En estos muestreos (E-92, M-92 y S-91) se alcanzan los niveles más elevados; en otoño (N-91) se obtiene el nivel más bajo de oxígeno disuelto, provocado por el

proceso de descomposición de la materia orgánica, que consume gran cantidad de oxígeno durante la oxidación de la misma (CATALAN, 1981; DUCHAUFOR, 1984).

*** Anhídrido carbónico libre * (Tabla LXIV)**

Presenta un comportamiento inverso al encontrado en el caso del pH, ya que el sistema $\text{CO}_2/\text{CO}_3\text{H}^-/\text{CO}_3^{2-}$ regula en gran medida la acidez-basicidad de las aguas naturales. Los niveles más bajos se hallan en invierno (E-92) y aumentan a medida que transcurre el año, alcanzando el nivel más alto en otoño (N-91).

5.2.2.2. PARAMETROS DE CONTAMINACION. (Tabla LXV)

*** Oxidabilidad al KMnO_4 * (Tabla LXV)**

Todos los muestreos presentan un nivel medio muy similar entre sí y superior al nivel guía (2 mg O_2/L) (R.D. 1138/1990). Las aguas más puras se encuentran en E-92, cuando las temperaturas más bajas del año y las heladas hacen disminuir, e incluso detener, las reacciones metabólicas y el crecimiento de microorganismos, siendo mínimo el aporte de materia orgánica. Niveles intermedios de materia orgánica se hallan en verano (J-92 y S-91) y otoño (N-91), y los niveles máximos en M-92 y primavera (J-91 y MY-92) debido a que la naturaleza sale de su estado de latencia invernal (eclosión de huevos de artrópodos, aumento de la proliferación de microorganismos, floración, etc.) incrementando la materia orgánica presente en el agua.

*** Compuestos nitrogenados: nitratos, nitritos y amoniaco *** (Tabla LXV)

Los nitratos dieron el contenido más alto en los muestreos realizados en MY-92 y J-92, detectándose en casi todos los puntos muestreados concentraciones entre 2'50 y 20'00 mg/L. En ningún punto se obtuvieron niveles detectables de forma continuada a lo largo del año.

Los nitritos mantienen un contenido muy constante en los distintos muestreos. La fuente de Pineda de la Sierra (n° 7) y Fuentes Blancas (n° 21) presentan cantidades cuantificables durante todo el año.

El amoniaco apenas alcanza niveles detectables en estas aguas, debido a la elevada concentración de oxígeno disuelto. El contenido más elevado se halló en J-91 y J-92, que superan el nivel guía (0'05 mg/L) y en N-91 no se llegó a detectar en ninguno de los puntos muestreados.

5.2.2.3. METALES PESADOS. (Tablas LXVI, LXVII)

*** Cadmio total y disuelto *** (Tablas LXVI, LXVII)

Se comportan de una forma similar encontrándose el nivel más elevado en E-92 y el más bajo en J-91. En ambos casos, los niveles hallados en los muestreos realizados en M-92, MY-92 y J-92 son muy próximos.

Las concentraciones medias por muestreo se mantienen muy semejantes a lo largo del año, oscilando entre 0'41 y 1'21 $\mu\text{g/L}$ para el cadmio total y 0'28 y 0'99 $\mu\text{g/L}$ para el cadmio disuelto, representando este último cerca del 80% del cadmio total.

*** Cobalto total, níquel total y disuelto * (Tablas LXVI, LXVII)**

Estos metales presentan un comportamiento muy parecido, observándose los niveles más bajos en verano y primavera, intermedios en otoño y más elevados en invierno.

Si se observan los valores medios por muestreo a lo largo del año, se constata que son bastante semejantes, oscilando entre 1'20 y 2'19 $\mu\text{g/L}$ para el cobalto total, entre 2'30 y 4'55 $\mu\text{g/L}$ para el níquel total y entre 1'35 y 2'53 $\mu\text{g/L}$ para el níquel disuelto. Ambos metales presentan en estas aguas cerca del 60% en estado disuelto.

*** Cobalto disuelto * (Tabla LXVII)**

Su comportamiento recuerda ligeramente al descrito para el cobalto total; el contenido más bajo se halla en primavera y verano, intermedio en invierno y el más alto en otoño.

El contenido medio por muestreo osciló a lo largo del año entre 0'59 y 1'67 $\mu\text{g/L}$.

*** Cromo total y disuelto * (Tablas LXVI, LXVII)**

Su contenido alcanza los niveles más bajos en verano y MY-92, intermedios en otoño e invierno, que presentan niveles parejos, y los más altos en primavera (J-91).

El contenido medio por muestreo osciló entre 0'19 y 1'06 $\mu\text{g/L}$ para el cromo total y entre no detectado y 0'78 $\mu\text{g/L}$ para el cromo disuelto. El cromo es el elemento que presentó menor proporción de forma disuelta, tan sólo un 40%.

*** Cobre total y disuelto * (Tablas LXVI, LXVII)**

El contenido en ambos casos es muy homogéneo a lo largo del año, oscilando entre 1'97 y 2'66 $\mu\text{g/L}$ para el cobre total y entre 0'65 y 1'94 $\mu\text{g/L}$ para el cobre disuelto. La concentración más elevada se halla en MY-92 para ambas formas y de ellas, la forma disuelta representa un 60% del cobre total.

En el caso del cobre disuelto, se observa cómo su contenido se incrementa ligeramente a medida que transcurre el año, salvo en J-92 que presenta un nivel intermedio entre otoño e invierno.

Por su parte, para el cobre total, los menores niveles se corresponden con los muestreos que presentaron una temperatura del agua más baja, con excepción del muestreo realizado en S-91, y con un mayor número de precipitaciones (N-91, M-92 y J-92). Por el contrario, los niveles más altos se corresponden con los

muestreos que tuvieron mayor temperatura del agua, salvo en E-92, y menor número de precipitaciones (J-91 y MY-92).

*** Hierro y manganeso, totales y disueltos *** (Tablas LXVI, LXVII)

Estos dos metales, en su estado total y disuelto, se manifiestan de forma similar. Los niveles más elevados se encuentran en N-91 y S-91; en el resto de los muestreos el contenido es más bajo y bastante homogéneo.

El contenido medio por muestreo para el hierro total osciló entre 85'22 y 153'95 $\mu\text{g/L}$, sobrepasando en los siete muestreos el nivel guía, y para el hierro disuelto entre 31'68 y 73'56 $\mu\text{g/L}$, superando únicamente el nivel guía en los muestreos realizados en S-91 y N-91.

En lo que respecta al manganeso total su nivel medio por muestreo varió entre 13'38 y 48'31 $\mu\text{g/L}$, sobrepasando el nivel guía en todos los muestreos excepto M-92 y J-91; para el manganeso disuelto el intervalo fue 6'86 - 34'62 $\mu\text{g/L}$, superando el nivel guía únicamente en los muestreos realizados en S-91 y N-91, como ocurría con el hierro disuelto.

Para ambos metales entre un 45 y un 49% aparece en forma disuelta.

*** Plomo total y disuelto * (Tablas LXVI, LXVII)**

Presentan el comportamiento opuesto al mostrado por el hierro. Los niveles más elevados se hallan en los muestreos realizados en 1992, siendo éstos muy similares entre sí. El máximo contenido corresponde al muestreo llevado a cabo en MY-92 y los menores niveles corresponden a 1991, siendo también en este caso muy semejantes entre sí. El contenido mínimo se obtuvo en S-91. Los muestreos que recogen los contenidos máximo y mínimo coinciden con los observados para el residuo seco y sólidos disueltos totales.

El contenido medio por muestreo osciló entre 4'58 y 9'07 $\mu\text{g/L}$ para el plomo total y entre 3'42 y 6'92 $\mu\text{g/L}$ para el plomo disuelto. La fracción disuelta supone el 73% del plomo total.

*** Cinc total y disuelto * (Tablas LXVI, LXVII)**

Este metal es el segundo elemento, tras el cobre, cuyo contenido permanece más constante a lo largo del año estudiado. La concentración media por muestreo varió entre 13'92 y 24'06 $\mu\text{g/L}$ para el cinc total y entre 8'74 y 13'08 $\mu\text{g/L}$ para el cinc disuelto, que supone el 70% del cinc total existente en estas aguas.

El contenido de cinc total es mayor en los muestreos que presentan mayor temperatura del agua, o bien, menor número de precipitaciones (S-91, E-92, MY-92 y J-91), mientras que el contenido de cinc disuelto es mayor en los muestreos realizados

en invierno (E-92 y M-92) y levemente inferior en los realizados en S-91 y MY-92.

5.3. DISCUSION DE LAS MATRICES DE CORRELACION. (Tablas LXVIII-LXXV)

Una forma diferente de enfocar este estudio es mediante las matrices de correlación, que permitirá demostrar las analogías y diferencias de comportamiento entre los distintos parámetros analizados y así poder establecer vínculos entre ellos.

Se presentan distintas matrices de correlación: la denominada general o anual (tabla LXVIII) y las correspondientes a cada muestreo (tablas LXIX - LXXV); en todas ellas las correlaciones se han establecido para todos los parámetros entre sí, con el fin de determinar el mayor número de relaciones posibles.

Por muestreos, las matrices presentan, en general, mayor número de correlaciones que la matriz de correlación general (anual), ya que se suprimen factores de variabilidad, como son los elementos del clima (precipitaciones y temperatura, fundamentalmente), los factores humanos (transporte, almacenamiento y manipulación de las muestras), etc.. El mayor número de correlaciones se obtuvo en J-91 (195) y el menor en S-91 (85).

A continuación se comentan las principales correlaciones encontradas teniendo en cuenta que se ha considerado que:

- para un $p < 0'001$ o $p < 0'005$, la correlación hallada es altamente significativa.
- para un $p < 0'01$, la correlación es significativa.
- para un $p < 0'05$, ésta es casi significativa.
- para un $p > 0'05$, no existe correlación y no aparece recogida en las tablas LXVIII - LXXV.

5.3.1. Parámetros físico/químicos y de contaminación entre si.

* pH *

El pH se encuentra altamente correlacionado con conductividad, residuo seco y sólidos disueltos totales (los coeficientes de correlación se sitúan entre 0'6253 y 0'9558, con un nivel de significación entre $p < 0'005$ y $p < 0'001$). Las correlaciones más significativas se encontraron en el estudio anual y en los muestreos de MY-92 y J-92; únicamente en el muestreo realizado en J-91 las correlaciones son negativas. CATALAN y CATALAN (1987) y FORN y FERNANDEZ-BODESO (1986), explican esta correlación indicando que a medida que el pH se va haciendo menos alcalino, se produce una mayor disolución de las sales, aumentando los parámetros físico/químicos que informan sobre el contenido mineral, es decir, conductividad, residuo seco y sólidos disueltos totales.

Con los restantes parámetros físico/químicos y de contaminación se observan correlaciones significativas, aunque no se encuentran en todos los muestreos. Así, existe correlación entre pH y oxígeno disuelto, con un nivel de significación entre

$p < 0'05$ y $p < 0'001$ y con un coeficiente de correlación (r) entre $0'5178$ y $0'6798$. No se halló significativa esta correlación en los muestreos realizados en verano (S-91 y J-92), J-91 y E-92. Solamente en tres muestreos se observó correlación entre el pH y el CO_2 libre, negativa en E-92 y MY-92 y positiva en S-91. El nivel de significación se encuentra entre $p < 0'05$ y $p < 0'005$ y r entre $0'4723$ y $0'6183$. Con los parámetros de contaminación sólo se ha hallado un muestreo en los que existe correlación negativa casi significativa ($p < 0'05$), en N-91 con la oxidabilidad al KMnO_4 y en J-91 con los tres compuestos nitrogenados. Con respecto a estos últimos (nitratos, nitritos y amoníaco), además, se observan más correlaciones, en esta ocasión positivas, en el muestreo anual con los tres ($p < 0'05$, r entre $0'4371$ y $0'5436$), en MY-92 con los nitratos ($p < 0'005$, $r = 0'6628$), y en M-92 con el amoníaco ($p < 0'001$, $r = 0'7729$).

*** Conductividad, residuo seco y sólidos disueltos totales ***

Presentan una correlación positiva muy significativa ($p < 0'001$) en todos los muestreos, con un valor de r entre $0'9997$ y $0'9842$, excepto en N-91 en que para conductividad/residuo seco el coeficiente hallado fue de $0'9842$ y para conductividad/sólidos disueltos totales de $0'9867$; en los demás casos el coeficiente de correlación fue siempre superior a $0'99$ y en las correlaciones generales y en residuo seco/sólidos disueltos totales en MY-92 y en J-92, mayores que $0'999$. Como puede apreciarse, presentan una correlación casi lineal, por lo que a continuación se tratarán estos tres parámetros aunados.

CATALAN (1981) y RODIER (1981) explican esta correlación tan significativa basándose en que estos tres parámetros informan sobre el contenido mineral de las aguas, aunque desde distintos puntos de vista.

Esta misma correlación también fue observada en las aguas del río Jarama por TENORIO y col. (1989).

Los citados parámetros presentan correlaciones significativas con los restantes parámetros físico/químicos y de contaminación, excepción hecha de la oxidabilidad al KMnO_4 , de manera esporádica. Así, presentan una correlación con el **oxígeno disuelto** muy significativa ($p < 0'005$ - $p < 0'001$) con un r entre 0'6607 y 0'7538, observados en el muestreo anual así como en los realizados en M-92 y MY-92 (en que se encontraron las mayores correlaciones). Con el **anhídrido carbónico libre**, presentan una correlación negativa casi significativa en los muestreos de J-91, E-92 y M-92 ($p < 0'05$, r entre -0'4798 en MY-92 y -0'5401 en J-91) y de carácter positivo en S-91, también casi significativa. En cuanto a los compuestos nitrogenados, con los **nitratos** y **amoníaco** presentan correlaciones significativas ($p < 0'05$ - $p < 0'001$) en los muestreos anual, M-92 y MY-92, y en el caso de los nitratos además J-91, mientras que con los **nitritos** únicamente en J-91 se halla una correlación muy significativa ($p < 0'001$), lo cual indica que la contribución de estos compuestos a la carga mineral del río es de escasa importancia.

* Oxígeno disuelto *

Además de las correlaciones ya citadas, presenta una correlación negativa con el dióxido de carbono libre, como cabía suponer de los resultados obtenidos, con un nivel de significación entre $p < 0'05$ y $p < 0'001$ y un r entre $-0'4784$ y $-0'7703$. Esta correlación se encuentra en los muestreos realizados en N-91, MY-92 y J-92.

Con la oxidabilidad al KMnO_4 y con nitritos presenta únicamente una correlación casi significativa ($p < 0'05$) en MY-92 ($r = 0'4497$), en el primer caso, y en el muestreo anual ($r = 0'4355$), en el segundo caso.

Con los nitratos existe correlación en tres muestreos, anual, M-92 y MY-92, con un nivel de significación entre $p < 0'05$ y $p < 0'001$ y un r entre $0'5188$ (M-92) y $0'7932$ (MY-92). Con el amoníaco existe una correlación muy significativa ($p < 0'005$ - $p < 0'001$ y $r = 0'5992$ - $0'7282$) en M-92 y MY-92.

* Dióxido de carbono libre *

Además de las correlaciones ya comentadas, muestra únicamente correlación con la oxidabilidad al KMnO_4 y nitratos, en ambos casos negativa y en un solo muestreo (J-91), siendo muy significativa ($p < 0'005$, $r = -0'6050$) en el primer caso y casi significativa ($p < 0'05$, $r = -0'5173$) en el segundo caso.

*** Oxidabilidad al KMnO_4 ***

Además de las correlaciones ya descritas, sólo presenta correlación con nitratos y nitritos, en ambos casos en un solo muestreo, en MY-92 para el primero ($p < 0'01$, $r = 0'5587$) y en E-92 para el segundo ($p < 0'05$, $r = 0'4483$).

*** Compuestos nitrogenados ***

Los nitritos tienen correlación con nitratos y amoníaco en tan sólo dos muestreos, anual y J-91, con un nivel de significación entre 0'05 y 0'005. Los nitratos también muestran correlación con el amoníaco en tres muestreos, anual, M-92 y MY-92, con un nivel de significación entre $p < 0'05$ y $p < 0'001$.

El bajo número de correlaciones existentes está originado por los niveles tan bajos hallados en estas aguas. Sin embargo, las correlaciones observadas ponen de manifiesto que estos tres parámetros dependen entre sí y sus niveles están originados principalmente por la concentración de oxígeno disuelto existente en el agua (CATALAN, 1981; MACKERNESS y KEEVIL, 1991), aunque en este estudio sólo se hallaron correlaciones entre estos parámetros en los muestreos realizados en M-92, MY-92 y en el anual.

5.3.2. Metales pesados entre sí.

* Cadmio, cobalto, cromo, níquel y plomo *

Estos cinco elementos metálicos, tanto totales como disueltos, presentan entre sí una correlación positiva muy significativa ($p < 0'001$, $r = 0'9905 - 0'7041$) a lo largo de todos los muestreos realizados excepto en E-92 y J-92, donde el plomo presenta correlaciones casi significativas ($p < 0'05$) con ellos, y en S-91, donde cadmio y plomo apenas muestran correlaciones casi significativas con estos elementos.

Esta correlación tan elevada puede explicarse ya que todos estos elementos son indicadores de contaminación industrial y se hallan en el agua debido al mismo origen antropogénico (FORSTNER y WITTMANN, 1981; HAMDY y POST, 1985; TALBOT y CHEGWIDDEN, 1983). Unicamente el plomo tiene un origen natural más claro (mina Carmina) y, por ello, es el elemento con menor grado de significación en su correlación con los otros metales citados.

Estos metales muestran, a su vez, correlaciones con el cobre, tanto total como disuelto, en todos los muestreos excepto S-91 con un grado de significación entre $p < 0'05$ y $p < 0'001$ y un r entre $0'4337$ y $0'8697$. Las correlaciones de mayor significación suelen ser con el cobre disuelto. Esta correlación puede deberse a la existencia de margas en el último tramo del río estudiado, las cuales al ser disueltas pueden incrementar la carga mineral del mismo, como posiblemente sugieren ciertos

autores, en cromo, níquel, cadmio y cobre (RODRIGUEZ y MARIÑO, 1980).

También presentan correlación con el cinc total y disuelto, aunque ésta suele encontrarse preferentemente con cobalto, níquel y plomo. Dicha correlación suele ser negativa, salvo en E-92 y J-92 con el plomo total, con un nivel de significación entre $p < 0'05$ y $p < 0'001$ y un r entre $-0'4382$ y $-0'8212$. Esta correlación indica que el cinc al ser más abundante en la cuenca alta va dejando paso a los metales citados, en la carga mineral del río, a medida que éste avanza en su curso.

En los muestreos realizados en J-91 y J-92 se encuentran estos metales correlacionados con hierro total y disuelto. Esta correlación es poco significativa ($p < 0'05$ - $p < 0'01$) y presenta un valor de r entre $0'4521$ y $0'5876$, siendo positiva en J-91 y negativa en J-92.

* Cobre total y disuelto *

Se encuentran correlacionados entre sí en cuatro de los muestreos y en el anual, con un r entre $0'4989$ y $0'7765$ y un nivel de significación entre $p < 0'05$ y $p < 0'001$.

Además de las correlaciones existentes con cadmio, cobalto, cromo, níquel y plomo (totales y disueltos), se observa correlación con hierro total y disuelto en los muestreos anual, J-91 y S-91, con un nivel de significación entre $p < 0'05$ y $p < 0'001$ y un r entre $0'4722$ y $0'9712$. Esta correlación se explica

por los potenciales de óxido-reducción de ambos metales. El cobre en presencia de hierro se reduce rápidamente a cobre metal, precipitando (BURRIEL y col., 1989; CATALAN y CATALAN, 1987); de ahí que sea uno de los elementos traza más frecuentemente hallado en los sedimentos fluviales (CATALAN y CATALAN, 1987). De esta forma, el hierro controla la concentración de cobre total y cobre disuelto en las aguas, junto con otros parámetros ya citados en el capítulo 5.1.4.4..

El cobre también se halla correlacionado con el **manganeso**, tanto total como disuelto, en el muestreo realizado en S-91, siendo casi significativa ($p < 0'05$) en el caso del cobre total y muy significativa ($p < 0'001$) en el del cobre disuelto. Esta correlación se produce por acción indirecta, ya que el manganeso controla los niveles de hierro y éste los de cobre. También se produce por acción directa, al ser el manganeso (Mn^{2+}) un agente reductor provocando la precipitación del cobre (BURRIEL y col., 1989; CATALAN y CATALAN, 1987).

En J-92 se observa una correlación muy significativa ($p < 0'001$, $r = 0'7049$) entre cobre total y **cinc disuelto**.

*** Hierro total y disuelto ***

Se hallan altamente correlacionados entre sí ($p < 0'005$ - $p < 0'001$, $r = 0'6031$ - $0'8904$). El nivel de hierro disuelto viene regulado por la concentración de hierro total y el pH (BURRIEL y col., 1989; DELAUNE y SMITH, 1985), aunque en este estudio no se halló correlación con este último.

Además de las correlaciones ya descritas anteriormente, presentan también correlación con **manganeso total y disuelto**, en ambos casos el nivel de significación se halla entre $p < 0'05$ y $p < 0'001$ y los r entre $0'4515$ y $0'7617$ para el manganeso total y entre $0'5219$ y $0'8543$ para el manganeso disuelto. Esta correlación está originada porque se encuentran muy ligados en la naturaleza y por su semejanza química (CATALAN y CATALAN, 1987; DELAUNE y SMITH, 1985; NALCO, 1982).

Esta correlación también se halla en las aguas del río Jarama (TENORIO y TORIJA, 1992).

*** Manganeso total y disuelto ***

Se hallan correlacionados entre sí muy significativamente ($p < 0'001$) con un r entre $0'7048$ y $0'9866$. Al igual que sucedía con el hierro, la concentración de manganeso disuelto está regulada por los niveles de manganeso total y por el pH (DELAUNE y SMITH, 1985; NALCO, 1982); tampoco en esta ocasión se encontró correlación alguna con el pH.

*** Cinc total y disuelto ***

Es el elemento que menor número de correlaciones presenta, sólo, como ya se citó, esporádicamente con **cobalto, cromo, cadmio, níquel y plomo**. Esto se debe a que el comportamiento de este metal difiere del observado en el caso de los restantes elementos estudiados.

Existe una correlación altamente significativa entre **cinc total y cinc disuelto**, con un nivel de significación entre $p < 0'005$ y $p < 0'001$ y un r entre $0'6381$ y $0'9175$.

Una vez comentadas en detalle las correlaciones encontradas para cada uno de los metales pesados estudiados, se puede resumir que:

- En general, se observan correlaciones con elevada significación entre cada metal en su estado total y disuelto, como excepción se deben citar al cobre y al hierro. En el caso del cobre, es el elemento con menor correlación, ya que el coeficiente de correlación no sobrepasó en ningún muestreo el valor de $0'8$; además en tres ocasiones (J-91, N-91 y J-92) no se correlacionó significativamente entre su estado total y disuelto. En cuanto al hierro, presenta un número de correlaciones inferior al hallado para los restantes metales; en un único muestreo (N-91) no se encontró correlación entre hierro total y disuelto, y en sólo dos ocasiones (J-91 y S-91) el coeficiente de correlación sobrepasó levemente el valor de $0'8$.

- En cuanto a las correlaciones de los metales pesados entre sí, se puede afirmar que:

* El *manganeso* se correlaciona con el hierro, tanto en su estado total como disuelto, en todos los muestreos; sólo en S-91 se correlacionó con el cobre.

* El *hierro*, habitualmente, se encuentra correlacionado a lo largo del periodo estudiado con el manganeso y esporádicamente con el cobre (anual, J-9 y S-91), el plomo (J-91 y J-92) y con cadmio, cobalto, cromo y níquel (J-91).

* El *cinc* se correlaciona, generalmente de manera negativa, con cobalto (anual, J-91 y J-92), níquel (anual, J-91, S-91, E-92, M-92, J-92), cromo y cadmio (J-91), cobre (J-92) y plomo (E-92 y J-92).

* El *cadmio* está correlacionado muy significativamente con cobalto, cromo, cobre disuelto, níquel y plomo, siendo el cobalto el metal con el que lo está más fuertemente y el cobre con el que menos. En S-91 y J-92 no se encontró correlación con el plomo.

* El *cobalto* igualmente se correlaciona de forma muy significativa con cadmio, cromo, cobre disuelto, níquel y plomo, siendo el cadmio y el cromo los elementos con los que mejor correlación se observó. Se comportó con el plomo de igual manera que la descrita para el cadmio.

* El *cromo* se encuentra más significativamente correlacionado con cadmio, cobalto, cobre disuelto, níquel y plomo. Las mejores correlaciones resultaron con el cobalto. En S-91 el cromo no se correlacionó con cobre ni plomo.

* El *níquel* se correlaciona muy significativamente con cadmio, cobalto, cromo, cobre disuelto y plomo. Con el cobalto se

encuentran las correlaciones más importantes. No se halló correlación con plomo en S-91, ni con cobre en N-91.

* En el caso del *plomo* se observó correlación altamente significativa con *cadmio*, *cobalto*, *cromo*, *cobre disuelto* y *níquel*, excepto en S-91 en que no se encontraron. Los mejores resultados aparecieron con *cadmio*.

* El *cobre* en su estado disuelto se correlaciona significativamente con estos metales durante todo el periodo estudiado, excepto con *cinc* y *manganeso*, que, como ya se mencionó, se produce en algún muestreo aislado. En el caso del *cobre total*, la mayoría de las correlaciones observadas suelen ser casi significativas.

5.3.3. Metales pesados con parámetros físico/químicos y de contaminación en conjunto.

* pH *

Presenta una correlación altamente significativa ($p < 0'005$ - $p < 0'001$) en la inmensa mayoría de los casos con *cadmio*, *cobalto*, *cromo*, *níquel* y *plomo*, tanto *totales* como *disueltos*, y *cobre disuelto*, con un r entre 0'4505 y 0'9486. En el muestreo llevado a cabo en J-91 esta correlación es negativa, ya que el pH decrecía a medida que el río avanzaba en su curso. Esta correlación tan elevada indica que el pH es uno de los factores más importantes, junto con la temperatura, que regulan el nivel

de metal disuelto en estas aguas (CATALAN y CATALAN, 1987; FARRAH y PICKERING, 1977).

También se observa correlación entre **pH y cobre total**, casi significativa ($p < 0'05$, $r = 0'4485$) en el muestreo anual, y entre **pH y cinc disuelto**, significativa ($p < 0'01$, $r = 0'5705$) en J-91.

*** Conductividad - residuo seco - sólidos disueltos totales ***

Presenta, al igual que ocurría con el pH, una correlación altamente significativa ($p < 0'001$) en la mayoría de los casos con **cadmio, cobalto, cromo, níquel y plomo**, tanto **totales como disueltos**, y **cobre disuelto**, con un r entre $0'5846$ y $0'9953$. El muestreo realizado en S-91 no presentó correlación significativa con **cadmio, níquel y plomo totales y cobre y plomo disueltos**.

Existe correlación menos significativa con el **cobre total** ($p < 0'05$ - $p < 0'005$ y $r = 0'4647$ - $0'6758$), casi significativa y negativa con **cinc total y disuelto** ($p < 0'05$, $r = 0'4394$ - $0'4863$), y casi significativa con **hierro total y disuelto** ($p < 0'05$, $r = 0'4388$ - $0'5348$).

Estos elementos se comportan de manera semejante a la carga mineral global del río, por combinarse con los aniones mayoritarios (bicarbonatos, sulfatos, cloruros, carbonatos y nitratos) (CATALAN, 1981; CATALAN y CATALAN, 1987).

La correlación negativa que presentan con el cinc se debe a que éste se combina con los aniones mayoritarios en la naturaleza y a medida que el río avanza en su curso y aumentan los macroelementos (calcio, magnesio, sodio y potasio), disminuye el cinc disuelto a consecuencia del cambio iónico. Esta razón explica el porqué de la correlación negativa existente entre cinc y cadmio-cobalto-cromo-níquel-plomo.

*** Oxígeno disuelto ***

Presenta correlación significativa en los muestreos anual, M-92 y MY-92 con cadmio, cobalto, cromo, níquel y plomo, tanto totales como disueltos, y cobre disuelto, con un nivel de significación entre $p < 0'05$ y $p < 0'001$ y un r entre $0'4535$ y $0'7410$.

También presenta correlación con el cobre total en los muestreos anual, E-92 y M-92, con un nivel de significación entre $p < 0'01$ y $p < 0'005$ y un r entre $0'5971$ y $0'6064$.

Correlaciones más esporádicas se observan con hierro total (S-91 y M-92), casi significativa ($p < 0'05$) y un r entre $0'4438$ y $0'4482$, y con el manganeso total y disuelto (S-91), muy significativa ($p < 0'005$) y un $r = 0'6559$ para el manganeso total y $0'6344$ para el manganeso disuelto.

De estas correlaciones se deduce que el oxígeno disuelto es un parámetro importante que regula la solubilización o precipitación de los metales citados, como ya se explicó en el

capítulo 5.1.4. (CATALAN, 1981; CATALAN y CATALAN, 1987; LASHEEN, 1987).

*** Anhídrido carbónico libre ***

Presenta una correlación con un grado de significación entre $p < 0'05$ y $p < 0'005$ y un r entre $0'4333$ y $0'5969$ con **cadmio**, **cobalto**, **cromo**, **níquel**, tanto **totales como disueltos**, y **plomo disuelto**, que es negativa en la mayoría de los muestreos, salvo en S-91. Esta correlación indica que la disminución de dióxido de carbono libre produce un aumento de la fracción solubilizada del metal.

Correlaciones positivas se hallan con **hierro total y disuelto**, nivel de significación entre $p < 0'05$ y $p < 0'005$ y r entre $0'4845$ y $0'6356$ (en J-91 esta correlación es negativa); con **cinc disuelto**, se observa únicamente una correlación casi significativa ($p < 0'05$, $r = 0'4514$) en J-91 y con **manganeso total**, muestra sólo una correlación significativa ($p < 0'01$, $r = 0'5821$) en N-91. Por otro lado, con **cobre total y disuelto** se observa sólo una correlación negativa casi significativa ($p < 0'05$, $r = -0'4691$ para el cobre total y $-0'4555$ para el cobre disuelto).

Al igual que sucedía con el oxígeno disuelto, el anhídrido carbónico libre es otro factor que influye en el estado disuelto o no de los elementos citados (CATALAN, 1981; CATALAN y CATALAN, 1987).

*** Oxidabilidad al KMnO_4 ***

Presenta pocas correlaciones, de manera generalizada con **cobre, hierro y manganeso totales y disueltos**. La correlación que mantiene con hierro y manganeso presenta un nivel de significación entre $p < 0'05$ y $p < 0'001$ y un r entre $0'4388$ y $0'7880$. La correlación que se observa con el cobre es positiva, excepto en N-91 y M-92, el nivel de significación se encuentra entre $p < 0'05$ y $p < 0'001$ y un r entre $0'4458$ y $0'7277$.

También se halla una correlación negativa casi significativa ($p < 0'05$, $r = -0'4586$) en M-92 con el **plomo disuelto**.

Estas correlaciones se deben a que estos metales quedan adsorbidos o acomplejados con la materia orgánica (BROBERG y MCMASTERS, 1988; CAMPBELL y TESSIER, 1989; HALL y MERLINI, 1979; HUTCHINSON y FICHKO, 1974; STUMM y MORGAN, 1981; TURNER, 1987).

*** Nitratos ***

Presentan así mismo pocas correlaciones, aunque con más elementos que el parámetro anterior. Así, la correlación más usual a lo largo de todos los muestreos se encuentra con **cadmio, cobalto, cromo, níquel y plomo, tanto totales como disueltos, y cobre disuelto**, siendo positiva, salvo para el plomo en E-92, con un nivel de significación entre $p < 0'05$ y $p < 0'001$ y un r entre $0'4415$ y $0'7061$.

Se observan correlaciones puntuales con **hierro disuelto**, en S-91 poco significativa ($p < 0'05$, $r = 0'5458$), con **manganeso disuelto**, en N-91 y M-92 con un nivel de significación entre $p < 0'05$ y $p < 0'001$ y un r entre $0'5565$ y $0'7460$, con **hierro total**, en M-92 casi significativa ($p < 0'05$, $r = 0'4678$), y con **cobre total**, en M-92 casi significativa ($p < 0'05$, $r = 0'5597$).

* Nitritos *

Presentan muy pocas correlaciones. Con **cinc total y disuelto** es con el metal que en mayor número de muestreos se encuentran correlacionados en J-91, N-91 y anual. En todos ellos la correlación es negativa y el nivel de significación se halla entre $p < 0'05$ y $p < 0'005$ y r entre $-0'4487$ y $-0'5906$.

También presenta correlación positiva con **cadmio, cobalto, cromo, níquel y plomo, tanto totales como disueltos, y cobre disuelto**, en J-91, con un nivel de significación entre $p < 0'05$ y $p < 0'001$ y r entre $0'4866$ y $0'7292$; con **hierro disuelto**, en J-91, casi significativa ($p < 0'05$ y $r = 0'4807$), y con **cobre total**, en J-92, negativa, casi significativa ($p < 0'05$ y $r = -0'5384$).

* Amoniaco *

Las correlaciones que presenta se asemejan a las comentadas para los nitratos. La correlación más habitual se observa con **cadmio, cobalto, cromo, níquel y plomo, tanto totales como disueltos, y cobre disuelto**, con un nivel de significación entre

$p < 0'05$ y $p < 0'001$ y un r entre $0'4459$ y $0'7546$. Existen correlaciones puntuales con **cinc total y disuelto**, negativa en el muestreo anual y con un nivel de significación entre $p < 0'05$ y $p < 0'01$ y un r entre $-0'4532$ y $-0'5664$; con **hierro total**, en E-92, casi significativa ($p < 0'05$, $r = 0'4941$); con **manganeso total y disuelto**, también en E-92, muy significativa ($p < 0'001$, $r = 0'7272$ para el manganeso total y $0'7178$ para el manganeso disuelto), y con **cobre total**, en M-92 casi significativa ($p < 0'05$, $r = 0'5338$).

Estas correlaciones de los compuestos nitrogenados con los diferentes metales indican la capacidad para combinarse con ellos formando sales o complejos (BURRIEL y col., 1989; CATALAN, 1981).

6. * CONCLUSIONES *

A partir del estudio realizado y en cumplimiento de los objetivos planteados, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

1. - Las aguas del tramo superior y medio del río Arlanzón son aguas poco mineralizadas, con gran poder de autodepuración, agresivas y muy poco contaminadas, típicas de ríos de alta montaña, acorde con la naturaleza geológica y densidad de población del terreno atravesado.

2. - Los niveles medios anuales encontrados para los metales totales fueron:

Cr ($< 1 \mu\text{g/L}$) $< \text{Cd} \approx \text{Co}$ ($1 - 2 \mu\text{g/L}$) $< \text{Cu}$ ($2 \mu\text{g/L}$) $< \text{Ni}$ ($3 \mu\text{g/L}$) $< \text{Pb}$ ($7 \mu\text{g/L}$) $< \text{Zn}$ ($17 \mu\text{g/L}$) $< \text{Mn}$ ($30 \mu\text{g/L}$) $<< \text{Fe}$ ($> 100 \mu\text{g/L}$)

3. - Los niveles medios anuales para los metales disueltos fueron:

Cr ($< 0'5 \mu\text{g/L}$) $< \text{Cd}$ ($0'6 \mu\text{g/L}$) $< \text{Co}$ ($1'2 \mu\text{g/L}$) $\approx \text{Cu}$ ($1'3 \mu\text{g/L}$) $\approx \text{Ni}$ ($2'0 \mu\text{g/L}$) $< \text{Pb}$ ($5'1 \mu\text{g/L}$) $< \text{Zn}$ ($11'0 \mu\text{g/L}$) $< \text{Mn}$ ($15'2 \mu\text{g/L}$) $<< \text{Fe}$ ($46'1 \mu\text{g/L}$)

4. - Si se tiene en cuenta la relación metales disueltos / metales totales, se diferencian tres grupos, concordantes con la naturaleza química y mineralógica, según el estado mayoritario en que estos elementos se encuentran:

- Hierro, manganeso y, sobre todo, cromo están en mayor proporción en suspensión o depositados.

- Níquel, cobalto y cobre se hallan en forma disuelta aproximadamente en un 60%.

- Cinc, plomo y cadmio predominan claramente en estas aguas en su estado disuelto.

5. - De los nueve elementos estudiados, destacan por sus posibles repercusiones sobre la salud: manganeso, hierro y plomo.

6. - El manganeso es el elemento más conflictivo, por los niveles tan elevados, superiores a la concentración máxima permitida, hallados durante todo el periodo de estudio en la zona de captación del agua destinada al abastecimiento público de la ciudad de Burgos y localidades próximas (embalse de Uzquiza). Otra zona problemática se encuentra en las proximidades de la villa de Arlanzón, donde este elemento supera el nivel guía, como consecuencia del vertido de lodos sin tratar procedentes de la planta potabilizadora situada en dicha villa.

7. - El hierro es, del conjunto de elementos estudiados, el más abundante. Las concentraciones medias anuales superan el nivel guía en todos los puntos, a excepción del arroyo de Hoyos, en que no se alcanzó, y en la cola del embalse de Uzquiza, en que se sobrepasó la concentración máxima permitida.

8. - Con respecto al plomo, si bien los niveles detectados no superan la concentración máxima permitida para un agua potable, sí son importantes en un río de estas características,

puesto que indican la existencia de una incipiente contaminación antropogénica a partir de Ibeas de Juarros.

9. - El conjunto de elementos formado por cadmio, cobalto, cromo, níquel y plomo muestra un comportamiento similar al de los parámetros que informan del contenido mineral global, que se traduce en la diferenciación de dos zonas nítidamente marcadas y limitadas por la presencia del "tramo ciego": la primera en la cuenca alta (puntos 1 a 12), y la segunda a partir del punto 13 hasta el 21.

Si bien para el cobre total no se observan zonas diferenciadas, el comportamiento del cobre disuelto se asemeja al de los cinco elementos antes citados.

En cuanto al cinc, también se muestran dos zonas, esta vez limitadas por el embalse de Uzquiza: la primera hasta el punto 10 y la segunda desde el 11 hasta el 21. El comportamiento de este elemento es opuesto al de los anteriores, con respecto a su concentración (mayor en la primera zona que en la segunda).

10. - Con respecto al contenido de hierro y manganeso se distinguen tres zonas bien definidas, aunque no plenamente coincidentes. La primera, hasta Pineda de la Sierra, para el hierro y, hasta el embalse de Uzquiza, para el manganeso; la segunda, en donde se obtuvieron las concentraciones más elevadas, hasta el "tramo ciego", en ambos casos, y la tercera desde dicho tramo hasta Burgos.

11. - La presencia de metales pesados obedece a diverso origen; cinc y cobre debidos a causas naturales (mineralizaciones de la cuenca alta) y el resto de elementos tanto a causas naturales como artificiales (vertidos de origen urbano, industrial y de la planta potabilizadora, tráfico, etc.).

12. - En términos generales, no existe homogeneidad en cuanto al comportamiento de los distintos elementos estudiados, destacándose una cierta constancia para cobre y cinc, y paralelismo entre hierro y manganeso, así como entre níquel y cobalto. Los factores ambientales no influyen de manera uniforme sobre el conjunto.

13. - Se observa una correlación altamente significativa para la mayoría de los niveles correspondientes a los elementos metálicos entre su estado disuelto y total, excepto para hierro y cobre.

Con respecto a los distintos metales entre sí, se observa correlación significativa entre cadmio, cobalto, cromo, cobre, níquel y plomo; hierro y manganeso; y de forma esporádica entre hierro y cobre; manganeso y cobre; y cinc, cobalto, níquel y plomo.

14. - En cuanto a las correlaciones entre los metales con los parámetros físico/químicos y de contaminación, fueron significativas las halladas entre cadmio, cobalto, cromo, cobre, níquel y plomo con pH, conductividad, residuo seco, sólidos disueltos totales, oxígeno disuelto y anhídrido carbónico libre.

Esporádicamente se encontraron entre hierro y manganeso con oxígeno disuelto; cobre, hierro y manganeso con oxidabilidad al KMnO_4 ; hierro y cinc con conductividad, residuo seco y sólidos disueltos totales; cinc con nitritos; y cadmio, cobalto, cromo, cobre, níquel y plomo con nitratos y amoníaco.

15. - Atendiendo a la O.M. de 30 de noviembre de 1994 (BOE, 1994), por la que se clasifica a las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable de consumo público en tres categorías, en función del tratamiento potabilizador requerido, y teniendo en cuenta los niveles encontrados para los distintos parámetros físico/químicos, de contaminación y metales pesados estudiados en las aguas del río Arlanzón, se puede encuadrar a dichas aguas en la categoría A_1 . Son excepción para el hierro que en N-91 necesitaría un tratamiento tipo A_2 y el manganeso que demanda un tratamiento más drástico de tipo A_2 durante todo el año.

7. * BIBLIOGRAFIA *

ADRIANO, D.C., (1986), "Trace Elements in the Terrestrial Environment", Ed. Springer Verlag, Nueva York.

AGGETT, P.J., (1989), "Severe Zinc Deficiency" **en: "Zinc in Human Biology"**, Mills, C.F. (Ed.), Ed. Springer Verlag, Londres.

ALONSO, M.; FINN, E.J., (1976), "Física", Vol. I, Ed. Fondo educativo interamericano, S.A., Madrid.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS, (1984), "Official Methods of Analysis", 14ª ed., Williams, S. (Ed.), AOAC, Arlington.

AOKI, T.; ITO, K.; MUNEMORI, M., (1988), *Anal. Lett.*, 21, (10), 1881-1886.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATERS WORKS ASSOCIATION; WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, (1992), "Standard methods for the examination of water and wastewater", 18ª ed., Greenberg, A.E.; Clesceri, L.S.; Eaton, A.D. (Eds.), APHA, Washington.

APTE, S.; COMBER, S.; GARDNER, M.; GUNN, A., (1991), *J. Anal. At. Spectrom.*, 6, 169-172.

ARNAUD, J.; FAVIER, A.; (1991), "Le zinc" **en: "Les oligoéléments en médecine et biologie"**, Chappuis, P. (Ed.), Ed. Lavoisier, Tec & Doc, Paris.

AMERICAN WATERS WORKS ASSOCIATION, (1975), "Control de calidad y tratamientos del agua", Instituto de Estudios de Administración Local, Madrid.

BABICH, H.; STOTZKY, G., (1983), *Environ. Biogeochem. Ecol. Bull.*, 35, 315-323.

- BAILEY, L.B.; CERDA, J.J., (1988), *Wld. Rev. Nutr. Diet.*, **56**, 56-92.
- BALARAM, V., (1993), *At. Spectrosc.*, **14**, 174-179.
- BALY, D.L.; CURREY, D.L.; HURLEY, L.S., (1984), *J. Nutr.*, **114**, 1438-1446.
- BARRAT, D.G.; COOK, R.A., (1978), *Biochemistry*, **17**, 1561-1566.
- BARSOTTI, D.J.; PYLYPIW, H.M.; HARRINGTON, G.W., (1982), *Anal. Lett.*, **15**, 1411-1422.
- BARUTHIO, F., (1991a), "Le cobalt" en: **"Les oligoéléments en médecine et biologie"**, Chappuis, P. (Ed.), Ed. Lavoisier, Tec & Doc, Paris.
- BARUTHIO, F., (1991b), "Toxicologie des éléments trace essentiels" en: **"Les oligoéléments en médecine et biologie"**, Chappuis, P. (Ed.), Ed. Lavoisier, Tec & Doc, Paris.
- BATTEY, G.E., (1990), "Trace element speciation: analytical methods and problems", Ed. CRC Press, Boca Ratón (Florida).
- BAUMAN, F.I., (1974), *Anal. Chem.*, **46**, 1336.
- BEAUCHEMIN, D.; BERMAN, S.S., (1989), *Anal. Chem.*, **61**, 1857-1868.
- BELLORIN-FONT, E.; TAMAYO, J.; MARTIN, K.J., (1982), *Am. J. Physiol.*, **242**, F457-F462.
- BENDA, F.; FILISTEIN, V.; HEZINA, F.; MUSIL, J., (1993), *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **50**, 9-13.
- BOL'SHOV, M.A.; BOUTRON, C.F.; ZYBIN, A.V., (1989), *Anal. Chem.*, **61**, 1758-1762.

BOLETIN OFICIAL DE CASTILLA Y LEON, (1991), "Ley 8/1991 de 10 de mayo", BOCL n° 10, 29 de mayo de 1991.

BOLETIN OFICIAL DE CASTILLA Y LEON, (1992), BOCL n°, 5 de mayo de 1992.

BONDENE, C., (1990), "Toxicología de los metales" en: "Toxicología y seguridad de los alimentos", Derache, J. (Ed.), Ed. Omega, Barcelona.

BONILLA, E., (1986), *Revisión. Investigación Clínica*, 27, 49-64.

BORG, D.C.; COTZIAS, G.C., (1958), *Nature* (London), 182, 1677-1678.

BOUSSEMART, M.; VAN DEN BERG, C.M.G., (1994), *Analyst*, 119, 1349-1353.

BOUSSEMART, M.; VAN DEN BERG, C.; GHADDAF, M., (1992), *Anal. Chim. Acta*, 262, 103-115.

BREMMER, I., (1987), *J. Nutr.*, 117, 19-29.

BROBERG, A.; MAC MASTERS, S., (1988), "Uptake of Copper and Cadmium by Tubificids Worms (*Oligochaeta*) in Different Types of Freshwater Sediments" en: "Heavy Metals in the Hidrological Cycle", Astruc, M.; Lester, J.N. (Eds.), Ed. Selper, Ltd., Londres.

BURRIEL, F.; LUCENA, F.; ARRIBAS, S.; HERNANDEZ, J., (1989), "Química analítica cualitativa", 13ª ed., Ed. Paraninfo, Madrid.

CABO, A.; MANERO, F., (1990), "Castilla y León" en: "Geografía de España" (Aragón y Castilla y León), tomo 6, BOSQUE, J.; VILA, J. (Eds.), Ed. Planeta, Barcelona.

- CALA, V., (1985), "Estudio de la contaminación por metales pesados en suelos y plantas de la vega de Aranjuez. Posible impacto por efecto de las aguas de riego", Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid.
- CAMPBELL, P.G.C.; TESSIER, A., (1989), "Biological Availability of Metals in Sediments Analytical Approaches" en: "Int. Conf. Heavy Metals in the Environment, Geneva, 1989", Vernet, J.P. (Ed.), Ed. CEP Consultants Ltd., Edimburgo.
- CAPERELLI, C.A.; FREY, W.A.; BENKOVIC, S.J., (1978), *Biochem. J.*, **17**, 1699-1704.
- CARRERA, E.; MOMBERG, A.; TORAL, M.; RICHTER, P., (1991), *Anal. Lett.*, **24**, 83-92.
- CATALAN, J., (1965), *Agua*, jul-ag..
- CATALAN LAFUENTE, J., (1981), "Química del agua", 2ª ed., Ed. Talleres Gráficos Alonso, S.A., Madrid.
- CATALAN LAFUENTE, J.; CATALAN ALONSO, J.M., (1987), "Ríos, caracterización y calidad de sus aguas", Ed. Dihidrox, Madrid.
- CLEMENT, R.E.; EICEMAN, G.A.; KOESTER, C.J., (1995), *Anal. Chem.*, **67**, 221R-255R.
- COALE, K.; JOHNSON, K.; STONT, P.; SAKAMOTO, C., (1992), *Anal. Chim. Acta*, **266**, 345-351.
- CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION, (1984), "Contaminants. Joint FAO-WHO Food Standards Program. Codex alimentarius", Vol. XVII, 1ª ed., Ed. FAO, Roma.
- COLCHEN, M., (1970), "Geologie de la Sierra de la Demanda, Burgos-Logroño (Espagne)", Tesis Doctoral, Universidad de Münster.

- COMPANO, R.; HERNANDEZ-CASSON, S.; GARCIA-BELTRAN, L., (1991), *Anal. Chim. Acta*, **255**, 325-328.
- CONCON, J.M., (1988), "Food Toxicology", part B, Ed. Marcel Dekker, Inc., Nueva York.
- CONFEDERACION HIDROGRAFICA DEL DUERO, (1979), "Presa de Uzquiza", Burgos.
- CONFEDERACION HIDROGRAFICA DEL DUERO, (1992), Sección de hidrología, Valladolid.
- COOK, J.D.; MONSEN, E.R., (1976), *Am. J. Clin. Nutr.*, **29**, 859-867.
- COOK, J.D.; MONSEN, E.R., (1977), *Am. J. Clin. Nutr.*, **30**, 235-239.
- COSTA, M.; MOLLENHAUER, H.M., (1980), *Science*, **209**, 515-517.
- COTZIAS, G.C., (1967), *Proc. First. Conf. Trace Subst. Env. Health.*, Ed. Columbia, 5-19.
- COTZIAS, G.C.; BERTINCHAMPS, A.J., (1960), *J. Clin. Invest.*, **39**, 979.
- COUSINS, R.J., (1985), *Physiol. Rev.*, **65**, 238-309.
- CRISTOBAL SANCHEZ, F., (1991), "Aspectos generales del problema de la contaminación y depuración de las aguas residuales". "Jornada sobre técnicas analíticas en el control de la contaminación de las aguas", Madrid, 7 de mayo de 1991.
- CULLA, A., (1996), *El farmacéutico*, **167**, 86-91.
- CHAPIN, T.; JOHNSON, K.; COALE, K., (1991), *Anal. Chim. Acta*, **249**, 469-478.

- CHEAM, V.; LECHNER, J.; SEKERKA, I.; DESROSIERS, R., (1994), *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 315-320.
- CHEAM, V.; LECHNER, J.; SEKERKA, I.; DESROSIERS, R.; NRIAGU, J.; LAWSON, G., (1992), *Anal. Chim. Acta*, **269**, 129-136.
- CHEN, H.; ZHU, R.; WU, J., (1994), *J. Environ. Sci. Health, Part A*, **A29**, 867-882.
- CHESTERS, J.K., (1989), "Biochemistry of Zinc in Cell Division and Tissue Growth" en: **"Zinc in Human Biology"**, Mills, C.F. (Ed.), Ed. Springer Verlag, Londres.
- CHUANG, H.; HUANG, S., (1994), *Spectrochim. Acta, Part B*, **49B**, 283-288.
- DAMIANI, P.; BURINI, G., (1986), *Talanta*, **33**, 649-652.
- DANKS, D.M.; CAMAKARIS, J., (1983), "Mutations Affecting Trace Elements in Humans and Animals. A Genetic Approach to an Understanding of Trace Elements" en: **"Advances in Human Genetics"**, Harris, H.; Hirschorn, K. (Eds.), Ed. Plenum Press, Nueva York.
- DAS, D.; KHATOON, N.; SRIVASTAVA, R.C.; VISWANATHAN, P.N.; RAHMAN, Q., (1983), *Environ. Res.*, **32**, 372-381.
- DASGUPTA, P.K.; PETERSEN, K., (1990), *Anal. Chem.*, **62**, 395-402.
- DAVIS, S.N.; DE WIEST, R., (1971), "Hidrogeología", Ed. Ariel, Barcelona.
- DE MARCO, R., (1994), *Anal. Chem.*, **66**, 3202-3207.
- DE ZUANE, J., (1990), "Drinking Water Quality: Standards and Controls", Ed. Van Nostrand Reinhold, Nueva York.

DEGREMONT, (1979), "Manual técnico del agua", 4ª ed., Ed. Artes Gráficas Grijelmo, S.A., Bilbao.

DELAUNE, R.D.; SMITH, C.J., (1985), *J. Environ. Anal.*, **14** (2), 164-168.

DEMAYO, A.; TAYLOR, M.C., (1979), "Copper" en: "Guidelines for Surface Water Quality", Vol.1 - Inorganic Chemical Substances, Environment Canada, Inland Waters Directorate, Water Quality Branch, Ottawa.

DHUR, A.; GALAN, P.; HERCBERG, S., (1989), *Comp. Biochem. Physiol.*, **94A**, 11-19.

"Directiva del Consejo 91/271/CEE, de 21 de mayo", DIARIO OFICIAL DE LAS COMUNIDADES EUROPEAS, 30 de mayo de 1991.

DISTER, P.B.; LYNCH, S.R.; CHARLTON, R.W.; TORRANCE, J.D.; BOTHWELL, T.H., (1975), *Gut*, **16**, 193-200.

DONALDSON, J.; LABELLA, F.S.; GESSER, D., (1980), *Neurotoxicology*, **2**, 53-64.

DONAT, J.R.; LAO, K.A.; BRULAND, K.W., (1993), *Anal. Chim. Acta*, **284**, 547-571.

DREVER, J.I., (1982), "The Geochemistry of Natural Waters", Ed. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs (USA).

DREWS, W.; WEBER, G.; TOELG, G., (1990), *Anal. Chim. Acta*, **231**, 265-271.

DUCHAFOUR, P., (1984), "Edafología", Vol. 1, Duchafour, P.; Souchier, B. (Eds.), Ed. Massous, S.A., Barcelona.

- DUCROS, V., (1991), "Le chrome" en: "Les oligoéléments en médecine et biologie", Chappuis, P. (Ed.), Ed. Lavoisier, Tec & Doc, París.
- ECKERT, J.M.; LEGGETT, K.E.A.; KEENE, J.B.; WILLIAMS, K.L., (1989), *Anal. Chim. Acta*, **222**, 169-175.
- ELCI, L.; SOYLAK, M; DOGAN, M., (1992), *Fresenius J. Anal. Chem.*, **342**, 175-178.
- ELROD, V.; JOHNSON, K.; COALE, K., (1991), *Anal. Chem.*, **63**, 893-898.
- ELWOOD, J.C.; NASH, D.T.; STREETEN, D.H.P., (1982), *J. Am. Coll. Nutr.*, **1**, 263-274.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, (1983) "Process Design Manual for Land Application of Municipal Sludge", EPA, octubre 1983.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, (1984), Rules and Regulations. *Federal Register* 49, n° 209, october 26.
- ERDMAN, J.W.; FORDYCE, A.J., (1989), *Am. J. Clin. Nutr.*, **49**, 725-737.
- ESTRADA, P., (1986), "Manual de control analítico de la potabilidad de las aguas de consumo humano", Ed. Díaz de Santos, S.A.; Madrid.
- EVANS, G.; CORNATZER, W.E., (1971), *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **136**, 719-721.
- FARIAS, P.A.M.; FERRERIA, S.L.; OHARA, A.K.; BASTOS, M.; GOULART, M.S., (1992), *Talanta*, **39**, 1245-1253.
- FARIAS, P.A.M.; OHARA, A.K.; TAKASE, I.; FERRERIA, S.L.; GOLD, J.S., (1993), *Talanta*, **40**, 1167-1171.

FARRAH, H.; PICKERING, W.F., (1977), *Water Air Soil Pollut.*, 8, 189-197.

FAVIER, A., (1991), "Les oligoéléments en nutrition humaine" en: **"Les oligoéléments en médecine et biologie"**, Chappuis, P. (Ed.), Ed. Lavoisier, Tec & Doc, Paris.

FEINENDEGEN, L.E.; KASPAREK, K., (1980), "Trace Elements in Medicine" en: **"International Workshop on Trace Elements in Medicine and Biology"**, Vol.1, Braetter, P.K.; Schamel, P. (Eds.), Ed. Walter de Gruyter, Berlín.

FERNANDEZ, P.; PEREZ, C.; GUTIERREZ, A.; CAMARA, C., (1992), *Fresenius J. Anal. Chem.*, 342, 597-600.

FIELDS, M., (1985), *Intern. Med.*, 6, 91-98.

FLODIN, N.W., (1988), "Pharmacology of Micronutrients. Current Topics in Nutrition and Disease", Vol. 20, Ed. Alan R. Liss, Inc., Nueva York.

FORN, A.; FERNANDEZ-BADESO, B., (1986), *Tec. Metal.*, 272, 32-39.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G.T.W., (1981), "Metal Pollution in the Aquatic Environment", 2ª ed., Ed. Springer Verlag, Berlín.

FOX, M.R.S., (1989), "Zinc Excess" en: **"Zinc in Human Biology"**, Mills, C.F. (Ed.), Ed. Springer Verlag, Londres.

FRIBERG, L.; KJELLSTRÖM, T.; NORDBERG, G.; PISCATOR, M., (1979), "Cadmium" en: **"Handbook on the Toxicology of Metals"**, Friberg, L.; Nordberg, G.F.; Vouk, V.B. (Eds.), Ed. Elsevier, Amsterdam.

FRIEDEN, E., (1984), "Biochemistry of the Essential Ultratrace Elements", Vol. 1, Grieden, E. (Ed.), Ed. Plenum Press, Nueva York.

- FRIEDEN, E., (1980), "Caeruloplasmin: a Multifunctional Metalloprotein of Vertebrate Plasma" en: "Biological Roles of Copper", Ciba Foundation Symposium 79, Ed. Elsevier, Amsterdam.
- FUNAZO, K.; TANAKA, M.; SHONO, T., (1980), *Anal. Chem.*, **52**, 1222-1224.
- GAMMELGAARD, B.; JOENS, O.; NIELSEN, B., (1992), *Analyst*, **117**, 637-640.
- GAO, Z.; LI, P.; ZHAO, Z., (1991), *Talanta*, **38**, 1117-1184.
- GARCIA PUERTAS, P.; TORIJA, M^a. E.; ORZAEZ, M^a. T., (1985), *Anal. Bromatol.*, **XXXVII** - 1, 161-190.
- GARCIA PUERTAS, P.; TORIJA, M^a. E.; ORZAEZ, M^a. T., (1991a), *Anal. Bromatol.*, **XLIII** - 1, 17-26.
- GARCIA PUERTAS, P.; TORIJA, M^a. E.; ORZAEZ, M^a. T., (1991b), *Anal. Bromatol.*, **XLIII** - 1, 1-16.
- GERMAIN, L.; COLAS, J.; RONQUET, J., (1982), "Tratamiento de las aguas", Ed. Omega, Barcelona.
- GIBBS, R.J., (1973), *Scienc*, **180** (4081), 71-73.
- GIL, E.P.; OSTAPCZUK, P., (1994), *Anal. Chim. Acta*, **293**, 55-65.
- GOLDSTEIN, I.M.; KAPLAN, H.B.; EDELSON, H.S., (1979), *J. Biol. Chem.*, **254**, 5757-5761.
- GOMIS, C., (1967), *Doc. Inv. Hidrol.*, **3**, 33-59.
- GRANDJEAN, P., (1978), *Environ. Res.*, **17**, 303-321.
- GRANKVIST, K.; MARKLUND, S.L.; TALJEDAL, I.B., (1981), *Biochem. J.*, **199**, 393-398.

GULUMIAN, M.; KILROE-SMITH, T.A., (1987), *Environ. Res.*, **43**, 267-273.

GUMIEL, P.; VINDEL, E., (1983), *Bol. Geol. Min.*, t **XCIV** (1), 10-19.

HAGUENOER, J.M.; FURON, D., (1982), "Toxicologie et hygiène industrielles", tomo 2: Les dérives minérales., Ed. Tec & Doc, Paris.

HALL, T.M.; MERLINI, L., (1979), *Mem. Ist. Ital. Idrobiol.*, **37**, 1-22.

HAMDY, Y.; POST, L., (1985), *J. of Great Lakes Research*, **11** (3), 353-365.

HARA, H.; TAKAHASHI, K.; OHKUBO, H., (1994), *Anal. Chim. Acta*, **290**, 329-333.

HART, E.B.; STEENBOCK, H.; WADDELL, J.; ELVEHJEM, C.A., (1928), *J. Biol. Chem.*, **77**, 797-812.

HARVEY, P.W.; ALLEN, K.G.D., (1981), *J. Nutr.*, **111**, 1855-1858.

HEANES, D.L., (1975), *Analyst*, **100**, 316-321.

HELBECQUE, N.; HENICHART, J.P., (1988), *Médecine Sciences*, **4**, 624-628.

HELMER, R., (1981), *La naturaleza y sus recursos*, **XVII - 1**, 8-15.

HERCBERG, S., (1988), "La carence en fer en nutrition humaine", Ed. EMI, Lavoisier.

HERCBERG, S.; GALAN, P., (1989), *Acta. Paediatr. Scand.*, suppl. **361**, 8-15.

HERCBERG, S.; PREZIOSI, P.; GALAN, P., (1991), "Le fer" en: **"Les oligoéléments en médecine et biologie"**, Chappuis, P. (Ed.), Ed. Lavoisier, Tec & Doc, Paris.

HERN, J.A.; RUTHERFORD, G.K.; VAN LOON, G.W., (1983), *Talanta*, **30**, 677-682.

HILL, M.J., (1991a), "Origins of Nitrate in Water" en: **"Nitrates and Nitrites in Food and Water"**, Hill, M. (Ed.), Ed. Ellis Horwood, Chichester.

HILL, M.J., (1991b), "Nitrates and Nitrites from Food and Water in Relation to Human Disease" en: **"Nitrates and Nitrites in Food and Water"**, Hill, M. (Ed.), Ed. Ellis Horwood, Chichester.

HOUOT, O.; TARALLO, P., (1991), "Le cuivre" en: **"Les oligoéléments en médecine et biologie"**, Chappuis, P. (Ed.), Ed. Lavoisier, Tec & Doc, Paris.

HOYER, B., (1991), *Talanta*, **38**, 115-118.

HU, X.; TAKENAKA, N.; TAKASUNA, S.; KITANO, M.; BANDOW, H.; MAEDA, Y.; HATTORI, M., (1993), *Anal. Chem.*, **65**, 3489-3492.

HUCKABEE, J.W.; BLAYLOCK, B.G., (1974), "Microcosm Studies on the Transfer of Hg, Cd and Se from Terrestrial to Aquatic Ecosystems", *Proc. Univ. Missouri Annu. Conf. on Trace Substances in Environmental Health*, Vol. VII, 219-228.

HULANICKI, A.; BULSKA, E.; DITLRICH, K., (1990), *J. Anal. At. Spectrom.*, **5**, 209-213.

HURLBUT, C.S.Jr.; KLEIN, C., (1988), "Manual de mineralogía de dana", 3ªed., Ed. Reverté, S.A., Barcelona.

HURLEY, L.S., (1981), *Physiol. Rev.*, **61**, 249-295.

HUTCHINSON, T.C.; FITCHKO, (1974), J., Proc. Internat. Conf. Transport of Persistent Chemicals in Aquatic Ecosystems, Ottawa, I-69 - I-77.

HUTTON, M.; CHANEY, R.L.; KHRISNA MURTI, C.R.; OLADE, M.A.; PAGE, A.L., (1987), "Group Report: Cadmium" en: **"Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment"**, Hutchinson, T.C.; Meema, K.M. (Eds.), Ed. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester.

IGARASHI, S.; YOTSUYANAGI, T., (1993), *Anal. Chim. Acta*, **281**, 347-351.

INIA (1987), en: **"Los lodos"**, Conserjería de ordenación del territorio, medio ambiente y vivienda de la Comunidad de Madrid, Ed. Artegraf, Madrid.

INSTITUTO DE HIDROLOGIA, (1975), "Normas analíticas de las aguas", Madrid.

INSTITUTO DE NUTRICION (CSIC), (1991), "Recomendaciones de energía y nutrientes para la población española", Madrid.

INSTITUTO GEOLOGICO Y MINERO DE ESPAÑA, (1975), "Estimación del potencial minero en el subsector VII, área 5: Sierra de la Demanda", (1975-76). Programa sectorial de investigación de minerales de hierro. Subsector VII Centro-Levante. Fondo documental del IGME, Madrid.

INSTITUTO GEOLOGICO Y MINERO DE ESPAÑA, (1978), "Mapa geológico de España", hoja nº 20, Servicio de Publicaciones del Ministerio de Industria, Madrid.

INSTITUTO GEOLOGICO Y MINERO DE ESPAÑA, (1978), "Mapa geológico de España", hoja nº 239, Servicio de Publicaciones del Ministerio de Industria, Madrid.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA, (1992), Banco de datos, Madrid.

ISKANDARANI, Z.; PLETRZYK, D.J., (1982), *Anal. Chem.*, **54**, 2601-2603.

IUCA, (1987), "Ecotoxicología de metales pesados", conferencia del Curso de Ecotoxicología, noviembre 1987.

JACKSON, M.J.; JONES, D.A.; EDWARDS, R.H.T.; SWAINBANK, I.G.; COLEMAN, M.L., (1984), *Br. J. Nutr.*, **51**, 199-208.

JACQUET, P.; DRAYE, J.P., (1982), *Toxicology Lett.*, **12**, 53-57.

JAWORSKI, J.F.; NRIAGU, J.; DENNY, P.; HART, B.T.; LASHEEN, M.R.; SUBRAMANIAN, V.; WONG, M.H., (1987), "Group Report: Lead" en: "Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment", Hutchinson, T.C.; Meema, K.M. (Eds.), Ed. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester.

JIU, L.; SHI, Z.; YE, J.; QIAU, J.; FANG, Y., (1991), *Anal. Chim. Acta*, **244**, (2), 165-168.

JUBERIAS, A., (1990), *El farmacéutico*, **88**, 79-88.

KAMIDATE, T.; YAMAGUCHI, K.; SEGAWA, T.; WATANABE, H., (1989), *Anal. Sci.*, **5**, 429-433.

KANDIAH, A., (1987), *Water Quality Bolletín. Water for agriculture, part. 1*, **12** (1), 3-13.

KASPRZAK, K.; GABRYEL, P.; JARCZEWSKA, K., (1983), *Carcinogénesis*, **4**, 275-279.

KAWAMURA, R.; IKUTA, H.; FUKUZUMI, S.; YAMADA, R.; TSUBAKI, S.; KODAMA, T.; KURATA, S., (1941), *Kisasato Arch. Exp. Med.*, **18**, 145-169.

- KINGSTON, M.M.; BARNES, J.L.; BRADY, T.J.; RAINS, T.C., CHAUP, M.A., (1978), *Anal. Chem.*, **50**, 2064-2072.
- KOK, S.H.; BUCKLE, K.A.; WOOTTON, M., (1983), *J. Chrom.*, **260**, 189-192.
- KONONOVA, M.M., (1982), "Materia orgánica del suelo", Ed. Oikos-Tau, S.A., Barcelona.
- KOUNAVES, S.P.; DENG, W.; HALLOCK, P.R.; KOVARS, G.T.A.; STORMENT, C.W., (1994), *Anal. Chem.*, **66**, 418-423.
- KUEHN, K.; FRASER, C.B.; SUNDERMAN, F.W.Jr., (1982), *Carcinogénesis*, **3**, 275-279.
- KUEHN, K.; SUNDERMAN, F.W.Jr., (1982), *J. Inorgan. Biochem.*, **17**, 29-39.
- KUROKAWA, Y.; MATSUSHIMA, M.; IMAZAWA, T., (1985), *J. Amer. Col. Toxicol.*, **4**, 321-330.
- LABUDA, J.; VANICKOVA, M.; BEINROHR, E., (1989), *Mikrochim. Acta*, **1**, 113-120.
- LAFOND, J.L., (1991), "Le manganèse" en: "Les oligoéléments en médecine et biologie", Chappuis, P. (Ed.), Ed. Lavoisier, Tec & Doc, Paris.
- LAN, C.R., (1993), *Analyst*, **118**, 189-192.
- LAN, C.R.; ALFASSI, Z.B., (1994), *Analyst*, **119**, 1033-1035.
- LAN, C.R.; YANG, M.H., (1994), *Anal. Chim. Acta*, **287**, 111-117.
- LAN, C.; TSENG, C.; YANG, M.; ALFASSI, Z., (1991), *Analyst*, **116**, 35-38.

LASHEEN, M.R., (1987), "The Distribution of Trace Metals in Aswan High Dam Reservoir and River Nile Ecosystems" en: **"Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment"**, Hutchinson, T.C.; Meema, K.M. (Eds.), Ed. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester.

LAU, B.W.C.; KLEVAY, L.M., (1981), *J. Nutr.*, **111**, 1698-1703.

LAU, B.W.C.; KLEVAY, L.M., (1982), *J. Nutr.*, **112**, 928-933.

LAU, O.; HO, S., (1993), *Anal. Chim. Acta*, **280**, 269-277.

LAURIE, S.H.; PRATT, D.E., (1986), *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **135**, 1064-1068.

LEACH, R.M.Jr.; LILBURN, M.S., (1978), *World Rev. Nutr. Diet.*, **32**, 123-124.

LEDERER, J., (1989), *Cah. Nutr. Diet.*, **24**, 445-452.

"Ley de aguas", (1990), 8ª ed., BOLETIN OFICIAL DEL ESTADO, Madrid.

LEYNAUD, G., (1979), "Modificaciones del medio acuático por influencia de la polución" en: **"La contaminación de las aguas continentales"**, Pesson, P. (Ed.), Ed. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid.

LIEBSCHER, K.; SMITH, H., (1968), *Arch. Environ. Health*, **17**, 881.

LIGHT, T.S.; ATWOOD, E.S.; DRISCOLL, J., (1993), *Anal. Chem.*, **65**, 181-182.

LIMON MONTERO, A., (1697), "Espejo cristalino de las aguas de España", Universidad de Alcalá de Henares, Alcalá de Henares.

LINDNER, E., (1995), "Toxicología de los alimentos", 2ª ed., Ed. Acribia, Zaragoza.

LIU, Y.; INGLE, J.D.Jr., (1989a), *Anal. Chem.*, **61**, 520-524.

LIU, Y.; INGLE, J.D.Jr., (1989b), *Anal. Chem.*, **61**, 525-529.

LOGUE, J.N.; KOONTZ, M.D.; HATTWICK, M.A.W., (1982), *J. Occup. Med.*, **22**, 398-408.

LONNERDAL, B., (1989), "Intestinal Absorption of Zinc" en: **"Zinc in Human Biology"**, Mills, C.F. (Ed.), Ed. Springer Verlag, Londres.

LOPEZ-ARTIGUEZ, M.; REPETTO, M., (1995), "Estado actual de la toxicología del cadmio" en: **"Toxicología avanzada"**, Repetto, M. (Ed.), Ed. Díaz de Santos, Madrid.

MA, R.; VAN MOL, W.; ADAMS, F., (1994), *Anal. Chim. Acta*, **293**, 251-260.

MA, Y.; BAI, J.; WANG, J.; LI, Z.; ZHU, L.; LI, Y.; ZHENG, H.; LI, B., (1992), *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 425-432.

MAC CARTHY, P.; KLUSMAN, R.W.; COWLING, S.W.; RICE, J.A., (1991), *Anal. Chem.*, **63**, 301R-342R.

MAC CARTHY, P.; KLUSMAN, R.W.; COWLING, S.W.; RICE, J.A., (1993), *Anal. Chem.*, **65**, 244R-292R.

MAC CARTHY, P.; KLUSMAN, R.W.; COWLING, S.W.; RICE, J.A., (1995), *Anal. Chem.*, **67**, 525R-582R.

MAC DONALD, M.J.; BENTLE, L.A.; LARDY, H.A., (1978), *J. Biol. Chem.*, **253**, 116-124.

MACKERNESS, C.W.; KEEVIL, C.W., (1991), "Origin and Significance of Nitrite in Water" en: **"Nitrates and Nitrites in Food and Water"**, Hill, M. (Ed.), Ed. Ellis Horwood, Chichester.

- MACKLER, B.; PERSON, R.; MILLER, L.R.; INANDAR, A.R.; FINCH, C.A., (1978), *Pediatr. Res.*, **12**, 217-220.
- MAQUIEIRA, A.; ELMAHADI, H.A.M.; PUCHADES, R., (1994), *Anal. Chem.*, **66**, 3632-3638.
- MARIN, S.R.; OLAVE, S.G.; ANDONIE, O.E.; ARTEGUI, O.G., (1993), *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **52**, 127-136.
- MARQUES, A.; CHLERICE, G., (1991), *Talanta*, **38**, 735-739.
- MARTIN Y PEREZ, D.; ANTON Y GONZALEZ, S., (1884), "Análisis químico, cualitativo y cuantitativo de las aguas minero-medicinales bicarbonatadas-cálcicas-nitrogenadas de Arlanzón (provincia de Burgos)", Ed. Timoteo Arnáiz, Burgos.
- MERTZ, W.; SCHWARZ, K., (1955), *Arch. Biochem. Biophys.*, **58**, 504-506.
- Methods for the Examination of Waters and Associated Materials: General Principles of Sampling and Accuracy of Results, (1980), Her Majesty's Stationery off., London.
- MINISTERIO DE AGRICULTURA, (1977), "Mapa de cultivos y aprovechamientos", hoja nº 239, Dirección General de la Producción Agraria, Servicio de Publicaciones Agrarias, Madrid.
- MOREL, F.M.M., (1983), "Principles of Aquatic Chemistry", Ed. John Wiley & Sons, Nueva York.
- MORGAN, W.T., (1985), *Biochemistry*, **24**, 1496-1501.
- MORI, I.; FUJITA, Y.; IKUTA, K.; NAKAHASHI, Y.; KATO, K.; NIWA, N., (1989), *Anal. Lett.*, **22**, 1969-1979.
- MOTOMIZU, S.; KIKASA, H.; TOER, K., (1987), *Anal. Chim. Acta*, **193**, 343-347.

MULLINS, F.G.P., (1987), *Analyst*, 112, 665-671.

NALCO, (1982), "Manual del agua, su naturaleza, tratamiento y aplicaciones", Ed. Mac Graw Hill, 1982.

NANDEDKAR, A.K.N.; NURSE, C.E.; FRIEDBERG, F., (1973), *Int. J. Peptide Protein Res.*, 5, 279-281.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL, (1989), "Recommended Dietary Allowances", 10ª ed., National Academy of Sciences, National Academy Press, Washington, D.C..

NAVARRO, F.; VALLE, C.J., (1987), "Castilla y León" en: "La vegetación de España", Peinado, M.; Rivas-Martínez, S. (Eds.), Servicio de Publicaciones de la Secretaría General de la Universidad de Alcalá de Henares, Alcalá de Henares.

NIELSEN, F.H., (1990), "New Essential Trace Elements for the Life Sciences" en: "Biological Trace Element Research", Schrauzer, G.N. (Ed.), Ed. The Humana Press Inc..

NORSETH, T.; PISCATOR, M., (1979), "Nickel" en: "Handbook on the Toxicology of Metals", Friberg, L.; Nordberg, G.F.; Vouk, V.B. (Eds.), Ed. Elsevier, Amsterdam.

NOVAKOVA, J.; TICHA, M.; KOCONREK, J., (1981), *Biochim. Biophys. Acta*, 670, 401-407.

NOWICKI, J.L.; JOHNSON, K.S.; COALE, K.H.; ELROD, V.A.; LIEBERMAN, S.H., (1994), *Anal. Chem.*, 66, 2732-2738.

NRIAGU, J.O., (1979), "Copper in the Enviroment", Ed. John Wiley & sons, Nueva York.

OBATA, H.; KARATANI, H.; NAKAYAMA, E., (1993), *Anal. Chem.*, 65, 1524-1528.

OHBA, H.; SUKETA, Y.; OKADA, S., (1986), *J. Inorg. Biochem.*, 27, 179-189.

OHTA, K.; AOKI, W.; MIZUNO, T., (1990), *Mikrochim. Acta*, 1, 81-86.

OLIVES, A.I., (1993), "Impacto ambiental de los metales cobre, hierro, manganeso y cinc en las aguas del río Arlanzón. Determinación por E.A.A.", Memoria de Licenciatura, Facultad de Farmacia de la U.C.M..

OLIVES, A. I.; DEL CASTILLO, B.; TORIJA, M^a. E., (1994), "Evolución estacional del contenido de cobre y cinc en las aguas del río Arlanzón (Burgos). Determinación por E.A.A.", XIV Reunión Nacional de Espectroscopia, Baeza.

OLIVES, A. I.; DEL CASTILLO, B.; TORIJA, M^a. E., (1995a), "Evolución estacional del contenido de cadmio y plomo en las aguas del río Arlanzón (Burgos)", II Jornadas Técnicas de Sanidad Ambiental, Granada.

OLIVES, A. I.; DEL CASTILLO, B.; TORIJA, M^a. E., (1995b), "Evolución estacional del contenido de cobalto, cromo, hierro, manganeso y níquel en las aguas del río Arlanzón (Burgos). Determinación por E.A.A.", 7^{as} Jornadas de Análisis Instrumental, Madrid.

OLIVES, A. I.; TORIJA, M^a. E.; DEL CASTILLO, B., (1993), "Estudio estacional de los niveles de hierro y manganeso en las aguas del río Arlanzón (Burgos)", IX Congreso Nacional de Química, Sevilla.

"Orden de 23 de diciembre de 1986", BOLETIN OFICIAL DEL ESTADO n° 312, 30 de diciembre de 1986 y corrección n° 22, 26 de enero de 1987.

"Orden de 1 de julio de 1987", BOLETIN OFICIAL DEL ESTADO, n° 163, 9 de julio de 1987.

"Orden de 8 de febrero de 1988", BOLETIN OFICIAL DEL ESTADO, n° 53, 2 de marzo de 1988.

"Orden de 16 de diciembre de 1988", BOLETIN OFICIAL DEL ESTADO, n° 306, 22 de diciembre de 1988.

"Orden de 15 de octubre de 1990", BOLETIN OFICIAL DEL ESTADO, n° 254, 23 de octubre de 1990.

"Orden de 27 de febrero de 1991", BOLETIN OFICIAL DEL ESTADO, n° 53, 2 de marzo de 1991.

"Orden de 28 de junio de 1991", BOLETIN OFICIAL DEL ESTADO, n° 162, 8 de julio de 1991.

"Orden de 30 de noviembre de 1994", BOLETIN OFICIAL DEL ESTADO, n° 298, 14 de diciembre de 1994.

PAL, B.K.; AHMED, M.J.U.; CHAKRABARTI, A.K., (1990), *Analyst*, 115, 439-443.

PAL, B.K.; CHAKRABARTI, A.K.; AHMED, M.J.U., (1989), *Mikrochim. Acta*, 1, 393-401.

PATAC, I., (1927), "Los yacimientos carboníferos españoles", Talleres gráficos LAFE, Gijón.

PAULL, B.; FOULKES, M.; JONES, P., (1994), *Analyst*, 119, 937-941.

PAZ MAROTO, J.; PAZ CASAÑE, J.M., (1963), "Alcantarillados y depuraciones de aguas residuales", E.T.S. Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Madrid.

PEREDA, J.C., (1986), "Geología y metalogenia del lado sur de la Sierra de la Demanda", I.E.R., Logroño.

- PETERS, T.; APT, L.; ROSS, J.F., (1971), *Gastroenterol.*, **61**, 315-322.
- PFEIFFER, C.C.; GOUTHIER, P., (1988), "Équilibre psychobiologique & oligo-aliments", Ed. Equilibres aujourd'hui, Flers.
- PFEIFFER, C.C.; MAILLOUX, R., (1987), *J. Orthomol. Med.*, **2**, 171-182.
- POMMEL, B., (1979), "La valorisation agricole de dechets. 2." Les bons résiduaires urbaines, INRA, Burdeos.
- PORTA, V.; SARZANINI, C.; ABOLLINO, O.; MENTASTI, E.; CARLINI, E., (1992b), *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 19-22.
- PORTA, V.; SARZANINI, C.; MENTASTI, E.; ABOLLINO, O., (1992a), *Anal. Chim. Acta*, **258**, 237-244.
- PRASAD, A.S., (1985), *J. Am. Coll. Nutr.*, **4**, 65-72.
- PYTKOWICZ, R.M., (1983), "Equilibria, Nonequilibria and Natural Waters", Vol. II, Ed. John Wiley & Sons, Nueva York.
- QUER-BROSSA, S., (1983), "Toxicología industrial", Ed. Salvat, Barcelona.
- RAIKOS, N.; FYTIANOS, K.; SAMARA, C.; SAMANIDOU, V., (1988), *Fresenius Z Anal. Chem.*, **331**, 495-498.
- "Real Decreto 927/1988, de 29 de julio", BOLETIN OFICIAL DEL ESTADO, n° 209, 31 de agosto de 1988.
- "Real Decreto 1138/1990 de 14 de septiembre", BOLETIN OFICIAL DEL ESTADO, n° 226, 20 de septiembre de 1990.
- "Real Decreto 1315/1992, de 30 de octubre", BOLETIN OFICIAL DEL ESTADO, n° 288, 1 de diciembre de 1992.

"Real Decreto 345/1993, de 5 de marzo", BOLETIN OFICIAL DEL ESTADO, n° 74, 27 de marzo de 1993.

"Real Decreto 419/1993, de 26 de marzo", BOLETIN OFICIAL DEL ESTADO, n° 89, 14 de abril de 1993.

"Real Decreto 134/1994, de 4 de febrero", BOLETIN OFICIAL DEL ESTADO, n° 42, 18 de febrero de 1994.

"Real Decreto 1541/1994, de 8 de julio", BOLETIN OFICIAL DEL ESTADO, n° 179, 28 de julio de 1994.

REEDER, S.W.; DEMAYO, A.; TAYLOR, M.C., (1979), "Cadmium" en: "Guidelines for Surface Water Quality", Vol. 1, Inorganic Chemical Substances, Environment Canada Inland Waters Directorate, Water Quality Branch, Ottawa.

REILLY, C., (1991), "Metal Contamination of Food", 2ª ed., Ed. Elsevier, Londres.

REMIER, R.A.; MIYAZAKI, A., (1992), *J. Anal. At. Spectrom.*, 7, 1238-1244.

REOL, J.M.; BERRIO, J.L.; MARTIN, A., (1969), *Agua (Documentos de Investigación Hidrológica)*, 4, 169-201.

REOYO, J.L., (1969), "Explotaciones mineras en la provincia de Burgos durante la centuria 1850-1950", Ed. Publicaciones Fernán González, Burgos.

"Resolución de 23 de abril de 1984", BOLETIN OFICIAL DEL ESTADO, n° 111, 9 de mayo de 1984.

RICET, M., (1981), *Agua*, 5, 9-13.

RICHTER, R.O.; THEIS, T.L., (1980), en: "Nickel in the Environment", Nriagu, I.O. (Ed.), Ed. Wiley, Nueva York.

- RIGIN, V., (1993), *Anal. Chim. Acta*, **283**, 895-901.
- RIVAS-MARTINEZ, S., (1987), "Mapa de vegetación potencial", Junta de Castilla y León, Burgos.
- RIVAS-MARTINEZ, S., (1987), "Memoria del mapa de series de vegetación de España", ICONA (Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación), Madrid.
- ROBERT, O., (1992), *Industria farmacéutica*, mayo/junio, 97-101.
- RODIER, J., (1981), "Análisis de las aguas. Aguas naturales, aguas residuales, agua de mar", Ed. Omega, Barcelona.
- RODRIGUEZ, J.; MARIÑO, M., (1979), *Ann. Edaf. y Agrobiol.*, **XXXVIII** (7-8).
- RODRIGUEZ, J.; MARIÑO, M., (1980), *Ann. Edaf. y Agrobiol.*, **XXXIX** (11-12).
- ROGINSKI, E.E.; MERTZ, W., (1969), *J. Nutr.*, **97**, 525-530.
- ROSENBERG, R.; ZILLIACUS, R.; MANNINEN, P.K.G., (1994), *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 713-717.
- ROSSANDER-HULTEN, L.; BRUNE, M.; SANDSTRÖM, B.; LÖNNERDAL, B.; HALBERG, L., (1991), *Am. J. Clin. Nutr.*, **54**, 152-156.
- ROVIRA, J.V., (1991), "Contaminación por metales pesados en los sedimentos del río Jarama y su bioasimilación por tubificidos (Annelida: Oligochaeta, Tubificidae)", Tesis Doctoral, Facultad de Biología de la U.C.M..
- RURET, G.; PINEDA, L.; COMPANO, R., (1989), *Talanta*, **36**, 701-703.
- SAMPELAYO, P.H., (1951), *Combustibles*, **XI** (55), 21-42.

SANDSTROM, B.; LONNERDAL, B., (1989), "Promoters and Antagonists of Zinc Absorption" en: **"Zinc in Human Biology"**, Mills, C.F. (Ed.), Ed. Springer Verlag, Londres.

SANTELLI, R.E.; GALLEG0, M.; VALCARCEL, M., (1994), *Talanta*, **41**, 817-823.

SANZ ASENSIO, I., (1984), " Tratamiento y gestión de los residuos industriales en España", I Congreso Iberoamericano de Residuos Sólidos, Madrid.

SANZ-MARTINEZ, A.; RIOS, A.; VALCARCEL, M., (1993), *Anal. Chim. Acta*, **284**, 189-193.

SARIC, M., (1986), "Manganese" en: **"Handbook of the Toxicology of Metals"**, 2ª ed., Friberg, L.; Nordberg, G.F.; Vonk, V. (Eds.), Ed. Elsevier, Amsterdam.

SCHNEIDER, J.A.; HORNING, J.F., (1993), *Analyst*, **118**, 933-936.

SCHRAMEL, P.; XU, L.; KNAPP, G.; MICHAELIS, M., (1993), *Fresenius J. Anal. Chem.*, **345**, 600-606.

SCHRAUZER, G.N., (1980), "The Role of Trace Elements in the Etiology of Cancer" en: **"Trace Element Analytical Chemistry in Medicine and Biology"**, Brätter, P.; Schramel, P. (Eds.), Ed. Walter de Gruyter & Co., Berlín.

SCHREURS, W.H.P.; KLOSSE, J.A.; MUYS, T.; HAESSEN, J.P., (1982), *Int. J. Vitam. Nutr. Res.*, **42**, 68-74.

SCHROEDER, H.A., (1966), *J. Chron. Dis.*, **19**, 545-571.

SCHROEDER, H.A., (1968), *Am. J. Clin. Nutr.*, **21**, 230-244.

SCHROEDER, D.C., (1987), *J. Chrom. Sci.*, **25**, 405-408.

- SCHROEDER, H.A.; BALASSA, J.J., (1962), *J. Crhom. Dis.*, **15**, 941-964.
- SEKERKA, I.; LECHNER, J., (1991), *Anal. Chim. Acta*, **254**, 99-107.
- SEN, P.; COSTA, M., (1986), *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **84**, 278-285.
- SERVICIO DE AGUAS MUNICIPALES DE BURGOS, (1983), "La estación de tratamiento de agua potable de Arlanzón para el abastecimiento de Burgos", Burgos.
- SERVICIO GEOGRAFICO DEL EJERCITO. Mapas serie L, escala 1/50.000. Hojas nº 200, 238 y 239.
- SHAH, A.; DEVI, S., (1990), *Anal. Chim. Acta*, **236**, 469-473.
- SHIJO, Y.; SHIMIZU, T.; TSUNODA, T.; TAO, S.; SHIQUAN, S., (1991), *Anal. Chim. Acta*, **242**, 209-213.
- SHIOWATANA, J.; MATOUSEK, J., (1991), *Talanta*, **38**, 375-383.
- SLAVIN, W., (1992), *Spectroscopy International*, **4** (1), 22-27.
- SOLOMONS, N.W., (1985), *J. Am. Coll. Nutr.*, **4**, 83-105.
- SORIA, M.L.; REPETTO, G.; REPETTO, M., (1995), "Revisión general de la toxicología de los metales" en: **"Toxicología avanzada"**, Repetto, M. (Ed.), Ed. Díaz de Santos, Madrid.
- SOUTHGATE, D.; JOHNSON, I.; FENWICK, G.R., (1989), "Nutrient Availability: Chemical and Biological Aspects", Royal Society, Cambridge.
- SPERLING, M.; XU, S.; WELZ, B., (1992b), *Anal. Chem.*, **64**, 3101-3108.

SPERLING, M.; YIU, X.; WELZ, B., (1991), *J. Anal. At. Spectrom.*, **6**, 615-622.

SPERLING, M.; YIU, X.; WELZ, B., (1992a), *Analyst*, **117**, 629-635.

SPITALNY, K.C.; BRONDUM, J.; VOGT, R.L.; SARGENT, H.E.; KAPPEL, S., (1984), *Pediatrics*, **74**, 1103-1106.

STOKINGER, H.E., (1981), "Patty's Industrial Hygiene and Toxicology", 3^a ed., Vol. 2A, Toxicology, Clayton, G.D.; Clayton, F.E. (Eds.), Ed. John Wiley & sons, Nueva York.

STUMM, W.; MORGAN, J.J., (1981), "Aquatic Chemistry", Ed. John Wiley & Sons, Nueva York.

STURGEON, R.E.; BERMAN, S.C.; DESAULMEIS, A.; RUSSELL, D.S., (1980), *Talanta*, **27**, 85-90.

STURGEON, R.E.; WILLIE, S.N.; BERMAN, S.S., (1989), *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**, 443-446.

SUBRAMANIAN, K.S., (1988), *Anal. Chem.*, **60**, 11-15.

SUCIN, I.; PRODAN, L.; LAZAR, V.; ILEA, E.; CIRIRLA, A.; OLINICI, L.; PADUARN, A.; ZAGREANU, O.; LENGYEL, P.; GYORFFI, L.; ANDRU, D., (1981), *Med. Lavoro*, **72**, 190-197.

SUNDERMAN, F.W.Jr., (1984), *Toxicol. Environ. Chem.*, **8**, 235-252.

SUTTLE, E.D.; WOLFF, E.W., (1992), *Anal. Chim. Acta*, **258**, 229-236.

TALBOT, V.; CHEGWIDDEN, A., (1983), *Environ. Pollution (Series B)*, **5**, 187-205.

TANAKA, A.; NOSE, N.; IWASAKI, H., (1982), *J. Chrom.*, **235**, 173-185.

TANAKA, A.; NOSE, N.; WATANABE, A., (1980), *J. Chrom.*, **194**, 21-31.

TAYLOR, M.C.; DEMAYO, A., (1979), "Zinc" en: **"Guidelines for Surface Water Quality"**, Vol.1 - Inorganic Chemical Substances, Environment Canada, Inland Waters Directorate, Water Quality Branch, Ottawa.

TAYLOR, M.C.; DEMAYO, A.; REEDER, S.W., (1979b), "Nickel" en: **"Guidelines for Surface Water Quality"**, Vol. 1, Inorganic Chemical Substances, Environment Canada Inland Waters Directorate, Water Quality Branch, Ottawa.

TAYLOR, M.C.; REEDER, S.W.; DEMAYO, A., (1979a), "Chromium" en: **"Guidelines for Surface Water Quality"**, Vol. 1, Inorganic Chemical Substances, Environment Canada Inland Waters Directorate, Water Quality Branch, Ottawa.

TAYLOR, P.A.; PRICE, J.D.E., (1982), *C.M.A.J.*, **126**, 503-505.

TAYLOR, S.R., (1964), *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **28**, 1273-1285.

TENORIO, M^a. D., (1987), "Estudio de metales pesados y otros parámetros indicativos de la calidad de las aguas del río Jarama", Tesis Doctoral, Facultad de Farmacia U.C.M..

TENORIO, M^a. D.; TORIJA, M^a. E., (1992), *Anal. Bromatol.*, **XLIV-1**, 37-43.

TENORIO, M^a. D.; TORIJA, M^a. E.; HERNANDEZ, M., (1989), *Anal. Bromatol.*, **XLI-2**, 293-313.

THORNTON, I., (1986), "Geochemistry of Cadmium", en: **"Cadmium in the Environment"**, Part, I.; Mislin, H.M.; Ravera, O. (Eds.), Ed. Birkhauser Verlag, Basel.

TISCHER, G., (1966), *Notas y Comun. del IGME*, **81**, 53-78.

TRUESDALE, M.; DOWNING, F.; LOWDEN, S., (1955), *J. Appl. Chem.*, 5, 53.

TSOPANAKIS, A.D.; HERRIES, D.G., (1978), *Enr. J. Biochem.*, 83, 179-188.

TSUCHIYA, K., (1979), "Lead" en: **"Handbook on the Toxicology of Metals"**, Friberg, L.; Nordberg, G.F.; Vouk, V.B. (Eds.), Ed. Elsevier, Amsterdam.

TURNER, D.R., (1987), "Speciation and Cycling of Arsenic, Cadmium, Lead and Mercury in Natural Waters" en: **"Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment"**, Hutchinson, T.C.; Meema, K.M. (Eds.), Ed. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester.

TYLER, G., (1995), *Spectroscopy Europe*, 7 (1), 14-22.

VALDES-HEVIA, M.C.; FERNANDEZ DE LA CAMPA, M.R.; SANZ-MEDEL, A., (1994), *J. Anal. At. Spectrom.*, 9, 231-236.

VALLEE, B.L. (1983), "Zinc in Biology and Biochemistry" en: **"Zinc Enzymes"**, Spiro, T.G. (Ed.), Ed. Wiley Interscience Publication, John Wiley, Nueva York.

VAN DEN BERG, C.M.G.; LI, H., (1988), *Anal. Chim. Acta*, 212, 31-41.

VANHOE, H.; VANDECASTEELE, C.; VERSIECK, J.; DAMS, R., (1989), *Anal. Chem.*, 61, 1851-1857.

VELGHE, N.; CLAEYS, A., (1985), *Analyst*, 110, 313-314.

VERMEIREN, K.; VANDECASTEELE, C.; DAMS, R., (1990), *Analyst*, 115, 17-22.

VIVIER, P., (1979), "La eutrofización de los lagos. Estructura, funcionamiento y evolución de los lagos" en: **"La contaminación de**

- las aguas continentales", Pesson, P. (Ed.), Ed. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid.
- WALLACH, S.; VERCH, R.L., (1986), *J. Am. Coll. Nutr.*, **5**, 299-304.
- WANG, J.; LU, J.; YARNITZKY, C., (1993), *Anal. Chim. Acta*, **280**, 61-67.
- WANG, J.D.; HUANG, C.C.; HWANG, Y.H.; CHIANG, J.R.; LIN, J.M.; CHEN, J.S., (1989), *Br. J. Ind. Med.*, **46**, 856-860.
- WILLIAMS, T.; JONES, P.; EBDON, L., (1989), *J. Chromatogr.*, **482**, 361-366.
- WU, Y.; LUO, H.; JOHNSON, D.R., (1986), *Cancer Lett.*, **32**, 171-179.
- YAU, X.; NI, Z., (1991), *J. Anal. At. Spectrom.*, **6**, 483-486.
- YEBRA-BIURRUN, M.; BERMEJO-BARRERA, A.; BERMEJO-BARRERA, M., (1991), *Analyst*, **116**, 1033-1035.
- ZHANG, G.; CHENG, D.; FENG, S., (1993a), *Talanta*, **40**, 1041-1047.
- ZHANG, G.; FU, C., (1991), *Talanta*, **38**, 1481-1485.
- ZHANG, G.; LI, J.; FU, D.; HAO, D.; XIANG, P., (1993b), *Talanta*, **40**, 409-413.
- ZHANG, H.; WOLLAST, R.; VIRE, J.C.; PATRIARCHE, G.J., (1989), *Analyst*, **114**, 1597-1602.
- ZHANG, Z., (1991), *Mikrochim. Acta*, **1**, 89-95.
- ZHANG, Z.; CHENG, Z.; CHENG, S.; YANG, G., (1991), *Talanta*, **38**, 1487-1491.